

SÉRIE A, N° 769.

N° D'ORDRE :
1551.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

M. N.-D. COSTEANU.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION DU GAZ CARBONIQUE SUR LES
SULFURES MINÉRAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 0 Juin 1914, devant la Commission d'Examen.

MM. JOANNIS, *Président*,
CHABRIÉ, } *Examineurs*.
MICHEL, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}. ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1914



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RIE A, N° 769.

° D'ORDRE :

1531.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

M. N.-D. COSTEANU.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ACTION DU GAZ CARBONIQUE SUR LES
SULFURES MINÉRAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Juin 1914, devant la Commission d'Examen.



MM. JOANNIS, *Président*,
CHABRIÉ, } *Examineurs*.
MICHEL, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	{ Ch. WOLF. J. RIBAN. LIPPMANN..... BOUTY..... BOUSSINESQ.....	Physique. Physique. Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MON VÉNÉRÉ MAITRE

CAMILLE CHABRIÉ,

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE,
PROFESSEUR A LA SORBONNE.

Hommage de profonde reconnaissance.

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE.

A MA FEMME.

Témoignage de mon affection.



PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

DE

L'ACTION DU GAZ CARBONIQUE

SUR LES SULFURES MINÉRAUX.

INTRODUCTION.

Le gaz carbonique est très souvent employé, comme moyen de manipulation, pour les substances altérables à l'air.

A ce point de vue, il se substitue au vide, empêchant comme celui-ci l'influence de l'air; mais, pour certains corps, cela ne peut avoir lieu qu'à la température ordinaire, ou à des températures bien inférieures. L'action qu'il a sur certains sulfures métalliques et à des températures assez basses, comme on le verra plus loin, prouve qu'on ne doit pas abuser, d'une manière générale, de son emploi comme moyen de manipulation de tous les corps, à n'importe quelle température.

On sait que le gaz carbonique, chauffé, à l'abri de l'air, et à des températures élevées, se dissocie en oxyde de carbone et oxygène ⁽¹⁾; de sorte que, si à cette température,

(1) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, t. LVI, 1863, p. 195. — MALLARD et LE CHATELIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCIII, 1881, p. 1076.

un sulfure métallique se trouvait en présence de ce gaz, il pourrait subir une certaine transformation.

Il est nécessaire donc de savoir si le gaz carbonique réagit sur les sulfures minéraux à des températures inférieures à celle de sa dissociation, et de connaître ce qui produit cette réaction.

Le présent travail contient l'exposé de mes recherches sur ce sujet. Il contient, en outre, beaucoup d'autres points intéressants concernant l'étude des sulfures.

Vu la grande quantité de ces corps, qu'on ne peut, sauf pour quelques-uns d'entre eux, obtenir à l'état de pureté, les divers expérimentateurs se sont, pour la plupart, bornés à n'entreprendre certaines études que sur un nombre limité, et, en général, à réaliser la plus facile à exécuter, laissant de côté beaucoup de choses paraissant, au premier abord, irréalisables.

Je pourrais citer, comme exemple, la préparation des protosulfures alcalins à l'état anhydre et pur, qui fut l'objet de recherches de plusieurs expérimentateurs, lesquels, faute de résultats convenables, ont renoncé à l'étude de ces corps. Je suis heureux d'avoir pu, en collaboration avec M. E. Rengade, élucider complètement cette question qui a arrêté jusqu'à présent des chimistes, parmi les mieux qualifiés.

Le sujet de ces recherches m'a été donné par M. Camille Chabrié, directeur de l'Institut de Chimie appliquée et professeur à la Sorbonne, qui a bien voulu m'accueillir si aimablement, en tenant à ma disposition, dans une mesure très large, les ressources de son laboratoire, appareils et substances, et dont les conseils et les encouragements m'ont été si précieux.

Qu'il me soit permis de lui témoigner ici l'hommage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier aussi M. le professeur Joannis, qui a bien voulu accepter la présidence de ma thèse.

Je suis heureux de pouvoir adresser aussi mes plus vifs remerciements à M. E. Rengade, ex-chef de travaux à la Faculté des Sciences, à présent ingénieur chef du service des recherches chimiques au Creusot, qui a bien voulu m'initier à la recherche scientifique et qui m'a donné, très souvent, pendant le cours de ces travaux, des conseils sages et éclairés.

Je n'oublie pas de remercier M. Paul Charpentier, préparateur à la Faculté des Sciences, pour la complaisance avec laquelle il a bien voulu m'aider, à maintes reprises, de ses conseils.

Le présent travail est divisé en quatre Parties :

- 1^o Sulfures décomposables par l'eau;
- 2^o Sulfures insolubles dans l'eau;
- 3^o Sulfures solubles dans l'eau;
- 4^o Recherches thermiques sur les sulfures alcalins.

Afin d'éviter les répétitions, je décrirai, une fois pour toutes, dans un Chapitre préliminaire, les méthodes et le mode opératoire dont je me suis servi pour effectuer ces recherches.

CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

Mode de chauffage. — Je me suis servi, pour chauffer la substance à diverses températures, de fours électriques, construits avec certaines modifications, selon les indications de M. Guntz ⁽¹⁾.

Un tube en porcelaine, long de 60^{cm} environ et de 22^{mm} à 24^{mm} de diamètre intérieur, est divisé à l'aide d'une règle graduée en centimètres de manière à laisser libre

⁽¹⁾ *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XXVIII, 1902, p. 153.

à ses deux bouts une distance de 12^{cm} à 15^{cm} ; en sorte que l'étendue de la partie divisée soit de 30^{cm} . Autour de ce tube, on enroule en spirale, sur les traits indiqués, à l'aide de la règle graduée, un fil de nichrome n° 36, d'une résistance de $2,12$ ohms par mètre et dont la longueur est calculée de façon à présenter la résistance voulue; pour mes expériences 3^{m} à $3^{\text{m}},50$ environ.

Ce tube est placé à l'intérieur d'un autre tube plus court, également en porcelaine, long de 28^{cm} à 30^{cm} , de sorte que ses bouts arrivent presque à l'endroit des extrémités de la spirale du nichrome, et de 45^{mm} à 50^{mm} de diamètre intérieur, de façon à réserver entre les deux tubes un espace d'au moins 1^{cm} qu'on remplit par de l'alumine bien tassée; les extrémités annulaires de cet espace sont bouchées avec une pâte d'amiante et de silicate de soude.

On pose ensuite, autour du deuxième tube, une couche de *bourre* d'amiante, épaisse de 5^{cm} et que l'on entoure d'une feuille de carton d'amiante serrée par des fils de fer.

Le four, construit ainsi, est très propre à chauffer jusqu'à une température de 1200° ; mais, si les expériences exigent une telle température, il présente l'inconvénient d'être mis hors d'usage après avoir servi 10 à 15 fois, parce que le fil de nichrome s'abîmant peu à peu, à cause de la chaleur, finit par se fondre. A la fin de l'expérience, on trouve la porcelaine fondue à l'endroit où le fil est détruit. Dans quelques expériences, le courant électrique ayant cessé, j'ai démonté le four et j'ai constaté que le fil de nichrome n'était pas complètement détruit, mais qu'il avait pénétré, en différents endroits, dans la masse de la porcelaine; il s'ensuit que la porcelaine se dissout à une température de 1200° dans le nichrome et qu'il se forme, peut-être, un alliage mauvais conducteur d'électricité.

Cet inconvénient est évité en séparant le fil de nichrome

du tube de porcelaine, par une couche d'aluminate de chaux.

Mesure des températures. — Pour mesurer les températures, je me suis servi d'une pince thermo-électrique Le Chatelier, formée en associant le platine à un alliage de platine-iridium.

Les extrémités des fils du couple étaient reliées à un millivoltmètre à l'aide de deux fils, en cuivre isolé, dont la connexion avec les fils en platine était maintenue à une température constante.

Graduation du couple. — Pour graduer le couple thermo-électrique, j'ai noté les indications données par l'aiguille galvanométrique, pour des points de température bien déterminés, dont la valeur est bien connue sur l'échelle du thermomètre à air.

J'ai considéré, comme points fixes de température, les températures des corps suivants :

Température d'ébullition de l'eau.....	100°	
» de fusion de l'étain	232	(¹)
» » du plomb.....	327	(²)
» » du zinc.....	419	(²)
» » de l'antimoine.....	630,5	(²)
» » de l'aluminium.....	657	(¹)
» » du chlorure de sodium..	780	
» » de l'argent.....	961,5	(³)
» » du sulfate de potassium.	1045	

Portant en abscisses ces points de température et en ordonnées les valeurs données par les déviations de l'aiguille galvanométrique, j'ai obtenu une série des points qui sont sensiblement en ligne droite (courbe graphique, *fig. 1*).

(¹) *Journal of the Institute of metals*, vol. I, 1909, p. 208.

(²) *Ann. der Physik*, t. II, p. 505.

(³) *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXVI, 1898, p. 473.

Graduation du four électrique. — Pour graduer le four, je me suis servi d'un rhéostat construit avec un fil de ferro-nickel (8^{mm}-10^{mm}) d'un ampèremètre, de millivoltmètre et de la pince.

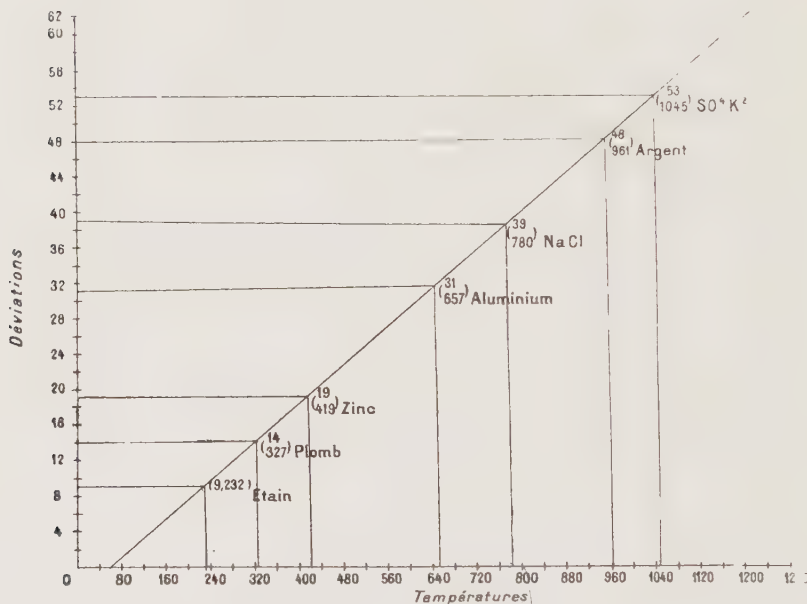


Fig. 1.

Notant à chaque moment les indications données par le millivoltmètre, pour les différentes intensités de courants, j'ai pu construire différentes courbes graphiques. On peut voir d'après ces courbes (*fig. 2*), que l'aiguille galvanométrique, arrivée à la déviation 60,5, demeure constante avec un courant de 8 ampères, et la courbe devient parallèle à l'axe des abscisses. A cette déviation, correspond, d'après la courbe (*fig. 1*), une température de 1100°.

Préparation du gaz CO². — La source de gaz carbo-

nique consiste dans un tube de verre contenant du carbonate de manganèse pur et sec, et qui dégage, en le chauffant, du gaz carbonique. Le carbonate de manganèse est desséché avant d'être introduit dans le tube, pendant

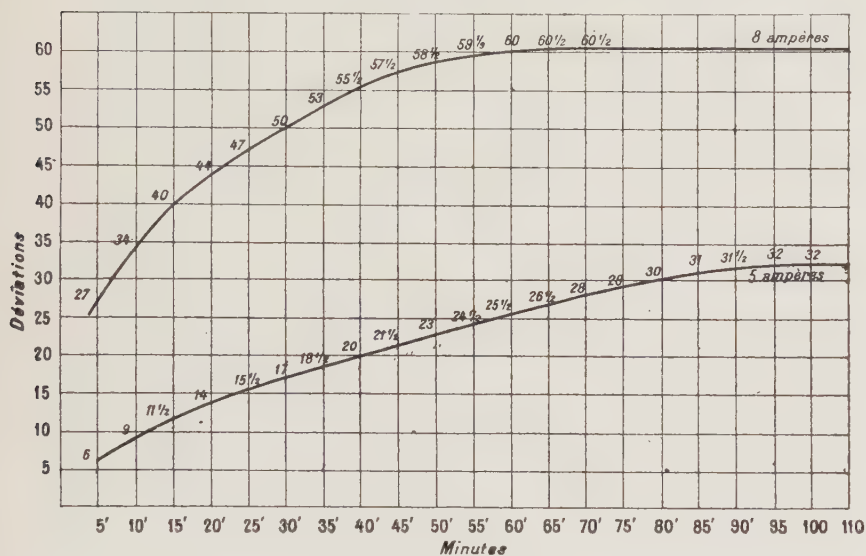


Fig. 2.

10 heures, à l'étuve à air chaud, et à une température de 120°.

Le gaz CO_2 , dégagé par la chauffe du carbonate de manganèse, est encore desséché, pour plus de sûreté, en passant par un tube de verre long de 1^m,50, rempli pour une moitié de billes de verre imprégnées d'anhydride phosphorique, et pour l'autre moitié par de la tournure de sodium, qui retient les dernières traces d'humidité.

Mesure du volume gazeux. — Le volume du gaz est mesuré au moyen d'un appareil assez simple, constitué par un tube vertical T, gradué en dixièmes de centimètres cubes, et dont la partie inférieure peut être ouverte ou

fermée, à l'aide d'un robinet r_1 ; ce robinet établit ou interrompt la communication, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, entre le tube T et un ballon à mercure qu'on peut élever ou baisser à volonté, et qui est pourvu d'un col de diamètre à peu près égal à celui du tube vertical T.

La partie supérieure de ce tube T est soudée à un autre petit tube horizontal pourvu de deux robinets r_2 et r_3 . Au moyen de r_2 on établit la communication entre l'appareil mesureur et l'appareil producteur de gaz, à l'aide d'un tube flexible de plomb mastiqué au golaz, tandis qu'on se sert de r_3 pour mettre en communication le four et l'appareil mesureur.

Le tube vertical, rempli de mercure jusqu'à un certain point, et r_1 fermé, on fait le vide dans la partie libre de l'appareil mesureur, ainsi que dans le four; ensuite, on chauffe doucement le carbonate de manganèse.

Après 5 à 10 minutes, on ouvre d'abord le robinet r_2 , puis r_1 et l'on abaisse le ballon à mercure. Le gaz remplit l'appareil, en forçant le mercure à se refouler dans le ballon. On ferme ensuite r_2 , et en établissant l'égalité des niveaux du mercure, on lit la division n_1 formée par les ménisques du mercure dans le tube T et le col du ballon. Cette division correspond au volume occupé par le gaz, à la pression atmosphérique.

On soulève le ballon et l'on ouvre le robinet r_3 pour permettre à un certain volume gazeux de pénétrer dans le four primitivement vide. On ferme r_3 et on lit la nouvelle division n_2 déterminée par le plan horizontal des deux ménisques convexes du mercure.

Le volume gazeux introduit est égal à $n_1 - n_2$, à la pression atmosphérique et à la température de l'appareil mesureur, qui est sensiblement égale à celle de l'air ambiant, et qu'on mesure au moyen d'un thermomètre suspendu le long du tube T.

Mode opératoire. — On chauffe d'abord le four vers 1000° , en faisant en même temps le vide pour éliminer les gaz occlus dans la porcelaine. Après le refroidissement, on met le four en communication, au moyen des tubes flexibles de plomb, d'un côté, avec l'appareil condenseur des gaz capables de se liquéfier, qui communique avec une trompe à mercure, et, de l'autre côté, avec l'appareil mesureur de gaz CO^2 . On fait ensuite le vide à la trompe à mercure, et, en ouvrant le robinet r_3 , on laisse s'échapper un volume de gaz CO^2 capable de remplir entièrement le four.

On refait encore le vide et l'on y introduit un volume de gaz CO^2 mesuré au moyen de l'appareil mesureur.

On note le niveau du mercure d'un manomètre mis en communication avec le four et placé entre celui-ci et l'appareil condenseur à gaz; la variation de ce niveau, à la fin de l'opération, indique l'existence possible d'une réaction du gaz CO^2 sur le sulfure employé.

On chauffe ensuite le four à la température voulue, et pendant un certain temps.

A la fin de l'opération, les gaz sont pompés, par la trompe à mercure, et conduits dans l'appareil condenseur, refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone, jusqu'à ce que le vide soit complètement fait. Ceux qui ne sont pas capables de se liquéfier sont recueillis, à l'aide de la trompe à mercure, dans des éprouvettes pleines de mercure, et analysés.

On démonte ensuite l'appareil, on pèse la nacelle et l'on fait l'analyse de la substance y contenue.

Je peux ajouter encore, qu'afin d'observer la transformation de la substance, pendant l'opération, j'ai mastiqué, au golaz, aux deux extrémités du tube du four électrique, deux tubes en verre, terminés à l'extrémité opposée par un verre de microscope, mis en communication avec le reste de l'appareil par deux tubes soudés latéralement.

Pour empêcher le mastic de fondre pendant le chauffage, on enroule aux deux bouts du tube du four électrique deux tuyaux de plomb, dans lesquels circule de l'eau froide durant l'opération.

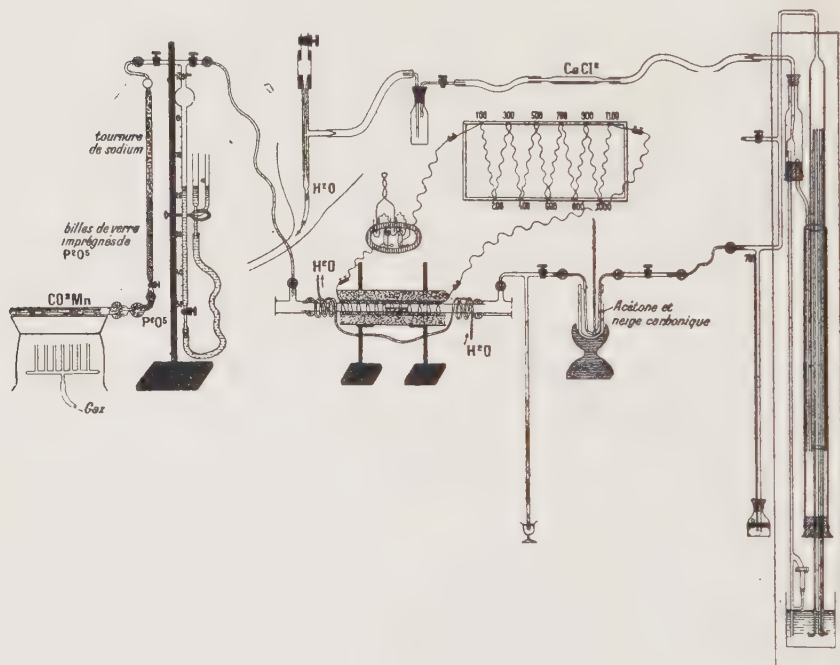


Fig. 3

Quant aux robinets, pour éviter les fuites, on les graisse avec un mélange de paraffine et de vaseline.

L'appareil présente la disposition indiquée par la figure 3.

Manipulation des sulfures altérables à l'air. — Les sulfures rapidement altérables à l'air, comme les sulfures alcalins par exemple, sont toujours manipulés dans un courant de gaz carbonique. Pour réaliser ceci, j'ai mas-

tiqué à l'une des extrémités du four un tube en verre ayant la forme indiquée par la figure 4. La substance,

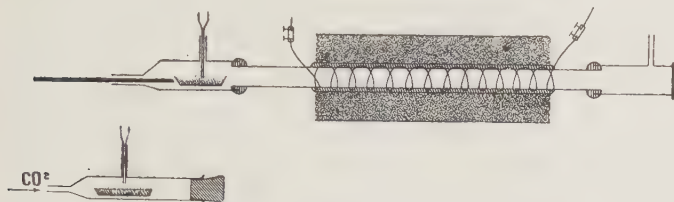


Fig. 4.

se trouvant dans des tubes vides d'air, qui sont ouverts dans un grand ballon renfermant des fragments de sodium, rendant l'air du ballon bien sec, fut ensuite introduite dans la nacelle, à l'aide d'un entonnoir, *e*, dans un courant de gaz carbonique, qui traverse en même temps le four d'un bout à l'autre, ainsi que le tube contenant la substance. La nacelle fut ensuite poussée au moyen d'une baguette au milieu du four, et les différentes ouvertures bouchées par des cloches de verre, mastiquées au gôlaz.

Pour se rendre compte du poids de la substance introduite, on la dissout, l'expérience finie, et l'on dose sur une partie aliquote le métal correspondant, d'où l'on en déduit le poids du sulfure employé.

Dans certaines expériences, après avoir introduit la substance dans la nacelle, au moyen des tubes (*fig. 4*), on retire sans retard la nacelle, qu'on met dans un tube en verre qui a été tenu dans de l'air sec pendant quelques heures, puis bouché immédiatement avec un bouchon en verre, et enfin pesé; on introduit ensuite la nacelle dans le four dans un courant de gaz carbonique.

On pèse alors le tube vide; et, le poids de la nacelle ayant été connu d'avance, on peut déduire le poids de la substance employée.



PREMIÈRE PARTIE.

SULFURES DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU.

I. — Sulfure de silicium, SiS^2 .

Le sulfure de silicium exige, pour sa préparation, des précautions toutes spéciales lorsqu'on veut l'obtenir à l'état de pureté.

La méthode qui consiste à faire passer, sur du silicium chauffé, un courant de vapeur de soufre a l'inconvénient de fournir, comme l'a montré M. Paul Sabatier ⁽¹⁾, plusieurs sulfures d'aspects variés, dont la réaction trop brusque n'a pas permis la sublimation régulière.

J'ai adopté pour sa préparation la méthode qui consiste à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du silicium cristallisé, chauffé, au rouge vif.

L'appareil dont je me suis servi consiste dans un tube de porcelaine, chauffé, au moyen d'un four Méker à air comprimé.

Aux deux bouts du tube de porcelaine étaient mastiqués, au golaz, deux tubes de verre terminés à l'extrémité opposée par un verre de microscope et mis en communication par des tubes soudés latéralement avec le reste de l'appareil.

Cette disposition a été prise en vue de suivre de près la formation du sulfure de silicium, permettant de regarder à l'intérieur du tube pendant l'opération.

Deux tuyaux de plomb, par lesquels circulait de l'eau

⁽¹⁾ P. SABATIER, *Thèse*, 1880, p. 88; *C. R. Acad. Sc.*, t. XC, 1880, p. 819.

froide, étaient enroulés aux deux bouts du tube de porcelaine, pour éviter la fonte du mastic durant l'opération.

L'hydrogène sulfuré, fourni par un appareil à dégagement continu, était lavé dans un flacon qui contenait de la pierre ponce imbibé de sulfure de sodium, soigneusement desséché par son passage dans des éprouvettes à pied renfermant du chlorure de calcium, et ensuite par trois longues colonnes qui contenaient du chlorure de calcium récemment fondu.

Afin d'éviter la pénétration dans l'appareil des moindres traces d'air, j'ai remplacé les bouchons des éprouvettes à pied par des petites cloches de verre, et les caoutchoucs par des petits tuyaux de plomb, mastiqués au golaz, pour réunir, entre elles, les différentes parties de l'appareil.

A la sortie du tube de porcelaine, le gaz passait par une éprouvette à pied, renfermant du chlorure de calcium, et était ensuite absorbé dans un flacon contenant de la potasse.

Une pince thermo-électrique, placée au-dessous du tube de porcelaine et à l'endroit de son milieu, m'a permis de connaître la température où s'opérait la formation du sulfure.

Tout l'appareil étant disposé, comme je viens d'indiquer, chaque préparation était conduite de la façon suivante :

On plaçait dans le tube de porcelaine une nacelle remplie de silicium cristallisé, desséché à l'étuve; on dirigeait ensuite dans le tube un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on commençait à chauffer, lorsque ce gaz devenait entièrement absorbable par la potasse.

Le sulfure se produit rapidement à la température de 1500° et, entraîné par le courant gazeux, vient se condenser sous forme de fines aiguilles blanches dans la partie froide du tube.

Grâce à la disposition prise, on peut observer la formation des premiers cristaux.

En même temps que le sulfure de silicium, prend naissance aussi une substance brune ou jaunâtre, assez compacte, au centre de laquelle on voit des aiguilles blanches très belles de sulfure, Si S^2 . Cette substance brune est, d'après Sabatier, un sous sulfure de silicium.

Au delà de l'anneau, formé par cette matière brune, le tube est tapissé par une poudre d'un jaune orangé.

En avant de l'anneau, on constate un dépôt d'aiguilles soyeuses blanches de Si S^2 accompagné d'une petite quantité de sulfure amorphe, blanc, de même composition.

La matière brune de sous-sulfure, qui se forme en quantité abondante, obstrue souvent le tube et empêche le passage du gaz, en sorte que le silicium de la nacelle reste, en partie, non transformé.

Pour éviter cet inconvénient, on accélère la vitesse du courant gazeux au moment où l'on voit que la substance brune augmente. Le courant gazeux entraîne cette substance et permet la transformation complète du silicium de la nacelle. On ralentit ensuite le gaz pour avoir une bonne cristallisation.

L'opération dure 3 heures pour transformer 5% de silicium. A la fin de l'opération, on refroidit dans le même gaz H^2S .

Après le refroidissement, on enlève le tube de verre qui se trouve au bout du tube de porcelaine, en fondant doucement le mastic pour ne pas enflammer le gaz qui passe, et l'on recueille le sulfure dans un tube de verre rempli avec du gaz CO^2 sec.

On bouche ensuite, à la lampe, le tube de verre qui contient le sulfuré, parce que l'air humide le décompose.

Le sulfure de silicium, ainsi préparé, est blanc, cristallisé en longues aiguilles soyeuses, brillantes et très flexibles, qui ressemblent à l'amiante. Il produit une vive effe-

vescence dans l'eau, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, qui se dégage avec un bruit strident, et avec formation de silice qui reste entièrement dans l'eau.

Analyse. — L'analyse de ce sulfure est assez délicate :

Dans un ballon, bouché à l'émeri, on met une solution de soude étendue; puis, on introduit avec précaution le tube à sulfure débouché et l'on ferme rapidement le flacon.

Après 24 heures, le sulfure est complètement décomposé; on agite plusieurs fois le ballon pour faire entrer la solution de soude dans le tube à sulfure; et quand le liquide est parfaitement clair, on ouvre le ballon et l'on fait passer son contenu dans une capsule, afin de produire l'oxydation, au moyen de l'eau de brome.

Quand tout le sulfure est transformé en sulfate, on l'étend d'eau, on le fait bouillir et l'on précipite par le chlorure de baryum.

Cette méthode m'a fourni, pour le sulfure de silicium, des chiffres sensiblement théoriques

	Trouvé.	Théorie pour SiS^2 .
Silicium	30,48	30,62
Soufre.....	69,05	69,38
	99,53	100,00

Action du gaz carbonique. — Le sulfure de silicium, chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique, se transforme en silice avec formation de gaz oxyde de carbone et dépôt de soufre.

La quantité de gaz CO qui a pris naissance et la quantité de soufre déposée prouvent que la réaction a lieu d'après l'équation



Ainsi, en opérant à la température de 900° , j'ai trouvé, à la fin de l'expérience, $68\text{cm}^3,35$ de gaz CO et $0,092$ de soufre, dosé à l'état de sulfate de baryum.

Cette quantité de soufre est sensiblement approchée de la quantité théorique, qui est $0,097$ selon l'équation de la page 15.

L'oxyde de carbone a été caractérisé par sa combustibilité : il brûle, sans production d'eau, avec une très faible explosion, à cause de l'air, la couleur de sa flamme, étant d'un bleu clair. On l'a dosé, en l'absorbant par du chlorure cuivreux ammoniacal.

En chauffant davantage et à une température de 1100° , j'ai trouvé : $121\text{cm}^3,2$ de gaz CO et $0,170$ de soufre, la quantité théorique devant être $0,174$, selon l'équation indiquée.

Ayant opéré à des températures moins élevées, j'ai pu constater que la réaction commence vers 350° .

Le Tableau suivant indique les résultats obtenus :

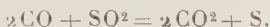
Poids du Si S^2 .	CO^2 introduit.	Gaz recueillis.	CO.	S.	Tempé- rature.	Durée.
g	cm^3	cm^3	cm^3	g	$^{\circ}$	
0,1679	123,4	122,9	68,35	0,092	900	12 heures
0,3692	159,2	159,0	121,00	0,170	1100	17 »
0,1361	149,0	148,9	0,80	traces,	350	10 »

L'examen de ce Tableau nous montre que le gaz carbonique a une action assez lente sur le sulfure de silicium, ce gaz devant agir à chaud longtemps pour opérer la transformation complète de celui-ci; et il semble qu'elle soit contrariée par une faible couche de silice qui se forme à la surface du sulfure et qui empêche la transformation du reste; car, si l'on prolonge le temps de chauffage, elle augmente. La transformation augmente aussi avec la température.

Dans aucune expérience, je n'ai trouvé la moindre

trace de gaz sulfureux, ce qui prouve que le gaz CO^2 ne réagit pas sur le soufre à une température élevée.

Ce résultat concorde d'ailleurs avec ce fait que le gaz CO réagit sur le gaz sulfureux, en donnant du gaz CO^2 et un dépôt de soufre, comme l'a montré Berthelot (1), suivant l'équation



II. — Sulfure de bore, B^2S^3 .

Le sulfure de bore a été préparé par l'action d'un mélange gazeux d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène sur du bore amorphe, chauffé à la température de 1500° .

Dans le cas du bore, l'hydrogène sulfuré seul se prête mal à la formation du sulfure, en donnant un composé très riche en soufre. Pour éviter donc la formation d'un polysulfure, on mélange le gaz hydrogène sulfuré avec de l'hydrogène, qui retarde la dissociation du gaz sulfhydrique sans l'empêcher complètement (2).

L'hydrogène fourni par un appareil à dégagement continu est purifié au moyen d'une solution de permanganate de potass et d'un tube de cuivre construit de manière à former une sorte de cloche à deux ouvertures, par lesquelles pénètre la flamme d'un bec Bunsen qui le chauffe, au rouge. Le gaz est soigneusement desséché par son passage dans des éprouvettes à pied renfermant du chlorure de calcium, et dans trois colonnes de tournure de sodium.

Le tube amenant l'hydrogène desséché est mastiqué avec le tube de porcelaine, où s'opère la formation du sulfure,

(1) BERTHELOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCVI, 1883, p. 298; *Bulletin de la Société chimique*, t. XL, 1883, p. 362.

(2) H. GAUTIER, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 1899, p. 363. — WÖHLER et DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1858. — MOISSAN, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXV, 1892, p. 203.

tandis que le tube amenant de l'hydrogène sulfuré préparé, comme il a été décrit pour le sulfure de silicium, est bifurqué au moyen d'un robinet : une branche est soudée sur le tube à hydrogène et l'autre conduit à un flacon de potasse étendue.

Après avoir purgé l'appareil d'air, en faisant passer longtemps, à froid, de l'hydrogène, on chauffe le four Méker à air comprimé, à la température de 1500° .

A ce moment, en tournant le robinet de bifurcation, le gaz sulfhydrique, intégralement absorbable par la potasse, vient se mélanger à l'hydrogène pour passer sur le bore.

L'appareil présente la disposition suivante (fig. 5) :

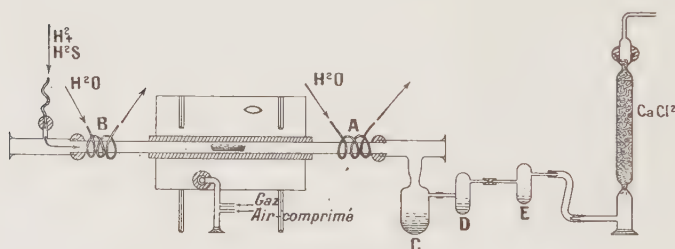


Fig. 5.

La vitesse du mélange gazeux ainsi que les rapports des quantités des gaz entre eux jouent un rôle capital dans la formation du sulfure. Si le gaz sulfhydrique est, en quantité, au moins égale à celle du gaz hydrogène, des dépôts de polysulfures prennent naissance à la partie antérieure du tube de porcelaine, et contribuent à obstruer le tube et compromettre la pureté du sulfure. Pour éviter ces inconvénients, il faut que le gaz hydrogène sulfuré soit dilué dans un grand volume d'hydrogène.

Si la vitesse du courant gazeux est trop lente, les cristaux de sulfure viennent se déposer dans la partie B du tube, contraire à la direction du courant, et si la vitesse

est trop forte, la formation des cristaux n'est plus possible.

Un courant modéré du mélange gazeux permet le dépôt des cristaux dans la partie A du tube, tandis qu'une poudre blanche et homogène du même sulfure tapisse les tubes C, D, E.

J'ai mesuré la vitesse du courant gazeux et, après de nombreux tâtonnements, je suis arrivé à des résultats convenables en faisant passer un volume de 25cm^3 de gaz hydrogène par minute et un volume de 25cm^3 de gaz hydrogène sulfuré en 4 minutes.

L'obstruction du tube de porcelaine, par le dépôt de cristaux, peut être aussi facilement évitée, en forçant pour quelques instants le volume du courant gazeux pour entraîner plus loin les cristaux formés ; puis, en rétablissant la vitesse initiale.

Les cristaux de B^2S^3 , ainsi préparés, se présentent sous forme d'aiguilles blanches, longues de 10mm environ et sans éclat.

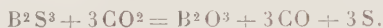
A la fin de l'opération, on laisse passer de l'hydrogène jusqu'au refroidissement complet ; puis, on remplace l'hydrogène par du gaz carbonique bien sec et l'on ferme les tubes C, D, E, contenant du sulfure blanc, à l'aide d'un petit chalumeau ; on démastique ensuite le tube de verre, dont est pourvu le tube de porcelaine, et l'on met les cristaux dans un petit tube de verre plein de gaz carbonique, puis l'on ferme ce tube au chalumeau.

Analyse. — Ce sulfure, analysé par le procédé employé pour le sulfure de silicium, a fourni des chiffres, sensiblement théoriques :

	Trouvé.	Théorie pour B^2S^3 .
Soufre.....	81,05	81,35
Bore.....	18,10	18,65
	99,15	100,00

Action du gaz carbonique. — Le gaz carbonique réagit de la même manière sur le sulfure de bore que sur le sulfure de silicium.

Il le transforme en anhydride borique, avec dépôt de soufre et formation d'oxyde de carbone, suivant l'équation



La réaction commence à 300° et la transformation est assez faible à cette température.

Elle est accélérée par la durée de la chauffe et par l'élévation de la température; mais elle n'est pas très rapide, étant empêchée par une couche de B^2O^3 qui prend naissance à la surface et qui arrête la transformation du reste.

Ainsi, un volume de gaz CO^2 , égal à $140\text{cm}^3,2$, introduit dans le four et chauffé avec la substance pendant 17 heures, n'a subi qu'une transformation de 2,13 pour 100.

En recueillant les gaz à la fin de l'opération, j'ai trouvé $3\text{cm}^3,1$ de gaz CO.

Sans démonter le four et en continuant la chauffe de la même substance dans un autre volume de gaz CO^2 , égal à $131\text{cm}^3,07$ et à une température de 650°, j'ai trouvé, l'opération finie, $5\text{cm}^3,14$ de gaz CO.

Le volume total de CO dans les deux expériences est donc $8\text{cm}^3,24$, correspondant, d'après l'équation ci-dessus, à une mise en liberté de soufre de 08,00864. La nacelle qui contient le sulfure de bore étant attaquée pendant la réaction, son contenu n'est pas complètement soluble dans l'eau, en raison de la silice provenant de l'attaque.

Le soufre se dépose aux deux extrémités du tube sous forme d'une poudre très fine, de couleur blanche.

Après l'avoir soigneusement recueilli, oxydé et précipité par du chlorure de baryum, j'ai trouvé un poids de 08 00785, ce qui est sensiblement approché du chiffre

théorique, eu égard à la petite quantité de matière dont je me suis servi pour l'analyse.

Le filtrat a été neutralisé par de l'ammoniaque, ensuite évaporé, à peu près à sec, et les résidus repris par de l'acide sulfurique concentré et par de l'alcool méthylique.

Les vapeurs, provenant de l'ébullition de ce mélange, n'ont pas donné la flamme verte caractéristique du bore; ce qui prouve que le sulfure de bore n'a subi aucune volatilisation à la température où j'ai opéré.

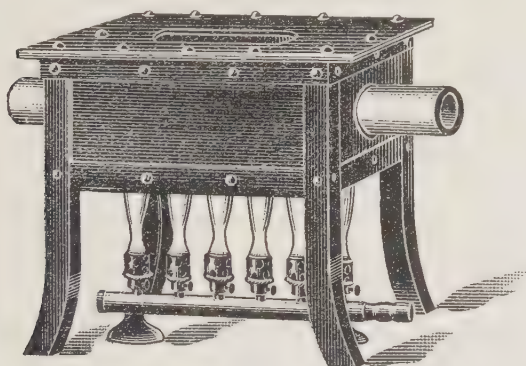


Fig. 13. — Four à tube permettant de chauffer avec soufflage à 1500° et servant de préparation du Si S^2 et du B^2S^3 .



DEUXIÈME PARTIE.

SULFURES INSOLUBLES DANS L'EAU.

I. — Sulfure d'argent, Ag^2S .

A l'état cristallisé, le sulfure d'argent constitue l'argyrose.

Rappelons qu'elle a été reproduite, artificiellement, par Dumas et Stas ⁽¹⁾, Durocher ⁽²⁾, H. Sainte-Claire Deville et Troost ⁽³⁾, Carnot ⁽⁴⁾, Geitner ⁽⁵⁾, Becquerel ⁽⁶⁾ Margottet ⁽⁷⁾, Weinschenk ⁽⁸⁾.

Parmi ces nombreux procédés, j'ai utilisé celui de H. Sainte-Claire Deville et Troost : action de l'hydrogène sulfuré sur de l'argent chauffé.

Des petites plaques d'argent, bien nettoyées, sont coupées en petits morceaux et introduites dans un tube de verre posé sur une gouttière de fer; un courant de gaz hydrogène sulfuré, bien sec, arrive par une extrémité du tube, le traverse et s'absorbe ensuite dans un flacon de lessive de soude dilué.

Après avoir purgé l'appareil d'air, en faisant passer le gaz sulfhydrique, à froid, jusqu'à ce qu'il soit intégralement absorbé par la soude, on chauffe l'argent douce-

⁽¹⁾ DUMAS et STAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LV, 1859.

⁽²⁾ DUROCHER, *C. R. Acad. Sc.*, t. XXXII, 1851, p. 825.

⁽³⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST, *C. R. Acad. Sc.*, t. LII, 1861, p. 290.

⁽⁴⁾ CARNOT, *Expériences inédites (Encycl. chimique)*.

⁽⁵⁾ GEITNER, *Ann. Chim. Pharm.*, t. CXXIX, p. 350.

⁽⁶⁾ BECQUEREL, *C. R. Acad. Sc.*, t. XLIV, p. 938.

⁽⁷⁾ MARGOTTET, *C. R. Acad. Sc.*, t. LXXXV, p. 1142.

⁽⁸⁾ WEINSCHENK, *Wagners Jahresbericht Kryst.*, t. XVII, p. 486.

ment à l'aide des becs qui se trouvent au-dessous de la gouttière.

Une pince thermo-électrique, placée à côté du tube, où se trouve l'argent, permet de repérer la température en la maintenant entre 400° - 500° , température qui convient le mieux à la formation du sulfure.

L'argent commence d'abord à se teinter, puis à présenter de petites saillies noires brillantes.

Ces petits cristaux augmentent peu à peu, formant des cubes et des octaèdres placés bout à bout.

L'argyrose, ainsi préparée, est d'une couleur gris d'acier, brillante et malléable.

J'ai trouvé pour sa densité 6,98 et 7,15.

L'analyse m'a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour Ag^2S .
Argent.....	87,07	87,05
Soufre.....	12,75	12,95
	99,82	100,00

Action du gaz carbonique. — Un poids de 0,6285 Ag^2S a été chauffé pendant 8 heures dans un volume de gaz CO^2 égal à 142^{cm^3} ,5 et à une température de 1100° .

Après le refroidissement, le mercure du manomètre de la trompe occupait le même niveau qu'avant l'expérience.

En recueillant les gaz de l'appareil, j'ai trouvé un volume égal à 142,8 entièrement absorbé par la potasse; puis, démontant le four et pesant la nacelle, j'ai constaté une petite différence de poids égale à 0,0008.

Le sulfure était fondu dans une masse de couleur grise, qui, examinée au microscope, présentait des petits filaments d'argent métallique, disposés comme les nervures d'une feuille de fougère.

Le tube de porcelaine est très légèrement jauni aux

deux extrémités par le soufre, résultant de la décomposition du sulfure, qu'on ne pourrait presque pas remarquer, mais qu'on peut mettre en évidence en frottant les parois du tube à l'aide d'une baguette couverte avec du papier noir.

En répétant l'expérience à des températures moins élevées, j'ai pu constater qu'à la température de 835° s'opère la fusion du sulfure d'argent; jusqu'à 1000° , on n'observe aucune différence de poids de la nacelle.

Le gaz CO^2 n'a eu aucune action chimique.

II. — Sulfure cuivreux, Cu^2S .

J'ai préparé le sulfure cuivreux par l'action de l'hypo-sulfite de soude sur le sulfate de cuivre bouillant.

Le sulfure formé, lavé avec une solution d'hydrogène sulfuré et ensuite avec de l'eau, est desséché à l'étuve et puis calciné avec du soufre dans un courant d'hydrogène bien sec.

J'ai fait l'analyse de ce sulfure en me servant du procédé Carius pour sa dissolution et dosant le cuivre par voie électrolytique et le soufre à l'état de sulfate de baryum. J'ai obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.		Théorie pour Cu^2S .
Cuivre.....	78,64	78,75	79,85
Soufre.....	21,30	21,20	20,15
	99,94	99,95	100,00

Action du gaz carbonique. — Une expérience faite à la température de 550° avec un poids de sulfure égal à $08,5575$ et un volume de $121\text{cm}^3,6$ m'a fourni des résultats entièrement négatifs; la durée de la chauffe étant 10 heures ⁽¹⁾.

Une autre expérience, à la température de 715° , a donné

(1) N.-D. COSTEANU, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVI, 1913, p. 1985.

les résultats suivants :

CO ² introduit.	Gaz recueillis.	Non absorbés par KOH.	Soufre déposé.
141 ^{cm} ³ ,5	141 ^{cm} ³ ,6	0 ^{cm} ³ ,75	traces

la durée de la chauffe étant 12 heures.

Le gaz, non absorbé par la potasse, brûle avec flamme bleue, sans odeur et sans production d'eau; donc, c'est de l'oxyde de carbone.

La formation du gaz CO et la mise en liberté du soufre indiquent que le gaz CO² réagit suivant l'équation



En vérité, en chauffant un poids de Cu²S égal à 0,450 à la température de 1060°, pendant 14 heures, j'ai trouvé les résultats suivants :

CO ² introduit.	Gaz recueillis.	CO.	Soufre.
147,8	147,9	10,5	0,0151

Le gaz CO a été dosé par absorption au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal.

Le poids du soufre déposé, 0,0151, est assez approché du poids théorique qui est 0,0144, indiqué par l'équation ci-dessus, et vérifie donc cette équation.

Après la chauffe, les petits grains de sulfure adhèrent entre eux et prennent une couleur d'une nuance grisâtre.

L'adhérence et le changement de couleur sont d'autant plus prononcés que la température a été plus élevée.

III. — Sulfure d'antimoine, Sb²S³.

J'ai préparé le sulfure d'antimoine par l'action de l'hydrogène sulfuré, sur le chlorure d'antimoine, à l'ébullition.

Le précipité, d'abord jaune, devient de plus en plus

rouge, et par une agitation fréquente, il devient en 30 minutes entièrement noir.

Après le refroidissement et quand il finit de se déposer, on filtre la solution. On lave bien le précipité à l'eau d'abord, puis à l'alcool; on le dessèche ensuite pendant 3 heures à une température de 100° et dans un courant de gaz carbonique bien sec.

L'analyse de ce sulfure a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour SbS^3 .
Antimoine	71,90	71,42
Soufre.....	29,05	28,58
	100,95	100,00

Ce sulfure, chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique, fond à 565° et cristallise par refroidissement. Il se dissocie à des températures plus élevées.

A la température de 1110° , la nacelle contenait, à la place du sulfure, une masse métallique, exempte de soufre.

Le gaz CO^2 n'a eu aucune action chimique sur ce sulfure.

IV. — Sulfure de bismuth, Bi^2S^3 .

J'ai utilisé le sulfure obtenu en saturant d'hydrogène sulfuré une solution faiblement acide de chlorure de bismuth.

Le précipité noir de sulfure est lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, à l'alcool, au sulfure de carbone fraîchement distillé et à l'éther; ensuite, il est desséché dans un courant de gaz carbonique bien sec.

L'analyse du sulfure a été effectuée en employant le procédé Carius pour sa dissolution. Le métal a été dosé à l'état d'oxyde et le soufre à l'état de sulfate de baryum.

J'ai trouvé les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour Bi^2S^3 .
Bismuth.....	81,30	81,22
Soufre.....	18,05	18,78
	99,35	100,00

Le sulfure de bismuth, chauffé dans du gaz carbonique, ne subit aucune transformation chimique; il se dissocie beaucoup plus facilement que les autres sulfures, et la dissociation augmente avec la température et le temps de la chauffe.

La nacelle contient, à la fin de l'expérience et à une température de 1000° , des globules métalliques de bismuth complètement exempts de soufre, tandis qu'aux bouts du tube de porcelaine se trouvent des anneaux de cristaux longs et aiguillés, mélangés de globules de soufre fondu.

V. — Sulfure de zinc, ZnS .

J'ai employé le sulfure obtenu par précipitation.

On fait passer dans une solution tiède de chlorure de zinc un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation.

Le précipité est bien lavé avec de l'acide acétique saturé d'hydrogène sulfuré, puis desséché à l'étuve; on mélange ensuite le sulfure avec un tiers du soufre recristallisé dans le sulfure de carbone et l'on calcine, avec un creuset de Rose, dans un courant d'hydrogène sec.

L'analyse a fourni :

	Trouvé.	Théorie pour ZnS .
Zinc.....	66,52	67,09
Soufre.....	33,15	32,91
	99,67	100,00

Action du gaz carbonique. — Un poids de sulfure égal à 1^g,1622 a été chauffé dans un volume de 112^{cm}³,8 de CO², pendant 14 heures, à une température de 600°. Le résultat a été entièrement négatif.

Sans démonter le four, j'ai chauffé la même substance pendant 8 heures à la température de 750, et j'ai obtenu les résultats suivants :

CO ² introduit.	Gaz recueillis.	CO.	Soufre.
118 ^{cm} ³ , 5	118 ^{cm} ³ , 3	1 ^{cm} ³ , 5	0 ^g , 00193

Le gaz carbonique réagit donc, sur le sulfure de zinc, à cette température-là, suivant l'équation



Le poids du soufre indiqué par cette équation doit être égal à 0^g,00214, qui est sensiblement approché de 0^g,00193, trouvé pour le soufre mis en liberté, et vérifie l'équation citée.

VI. — Sulfure de cadmium, CdS.

Ce sulfure a été préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution sulfurique de chlorure de cadmium.

Après avoir été desséché à l'étuve, il a été calciné légèrement avec du soufre dans un courant d'hydrogène.

Le sulfure, ainsi préparé, renferme toujours un peu de gaz sulfhydrique.

Pour chasser celui-ci, j'ai chauffé d'abord le sulfure de cadmium dans le vide, à une température de 300°, et j'ai pompé ensuite, à la trompe, le gaz sulfhydrique dégagé. A cette température, le sulfure ne change que de couleur qui devient plus foncée.

En chauffant ensuite dans du gaz carbonique et à des températures élevées, le sulfure de cadmium commence

à se dissocier vers 600°, et sa dissociation croît avec la température et la durée de la chauffe.

A 1000°, j'ai trouvé, aux extrémités du tube de porcelaine, du sulfure cristallisé.

Il est bien probable qu'à des températures assez élevées les vapeurs de cadmium et de soufre se recombinent dans les parties froides de l'appareil, pour former un sulfure cristallisé.

Le gaz CO^2 n'a eu aucune action chimique.

VII. — Pyrite, FeS^2 .

La pyrite a été reproduite artificiellement par Rammelsberg ⁽¹⁾, Wöhler ⁽²⁾, Durocher ⁽³⁾, Schlagden ⁽⁴⁾, Geitner ⁽⁵⁾, H. Sainte-Claire Deville ⁽⁶⁾, Glatzel ⁽⁷⁾.

J'ai repris la méthode de Glatzel : action du pentasulfure de phosphore sur du chlorure ferrique.

La réaction a lieu selon l'équation



On retire la pyrite des résidus par lavages et lévignations. Vus au microscope, les cristaux ont la forme de cubes, d'octaèdres et de dodécaèdres; leur couleur est jaune comme le laiton. Malheureusement, ces beaux cristaux contiennent beaucoup d'impuretés, provenant tant de l'attaque de la cornue pendant la réaction que des matières premières employées à la préparation; de sorte qu'on ne peut s'en servir pour une recherche scientifique.

(1) RAMMELSBURG, *Chem. Centr.*, 1863.

(2) WÖHLER, *Ann. Chim. Pharm.*, t. XVII, 1836.

(3) DUROCHER, *C. R. Acad. Sc.*, t. XXXII, 1851.

(4) SCHLAGDEN, *Dict. de Chimie Würtz.*

(5) GEITNER, *Ann. Ch. Pharm.*, t. CXXIX, J. f. pr. Chem. 1864.

(6) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Dict. de Chimie Würtz*

(7) GLATZEL, *Ber. Chem. Gesells.*, t. XXIII, 1890, p. 37.

Le désavantage de ce procédé est en outre qu'on perd beaucoup de cristaux par le traitement des résidus.

Pour mettre les cristaux en état de pureté rigoureuse, j'ai songé à une autre méthode : séparation par différence de densité, au moyen des liquides lourds et j'ai employé l'iodure de méthylène, dont la densité est 3,3, la densité de la pyrite étant 4,5 — 5,2, celle du pentasulfure de phosphore 2,7 et celle de la silice 2,20.



Fig. 7. — Pyrite.

Les cristaux de pyrite desséchés à l'étuve sont mis dans un verre à pied, contenant de l'iodure de méthylène; la pyrite se dépose au fond, tandis que la majeure partie des impuretés flotte à la surface du liquide, d'où on la retire facilement au moyen d'une spatule.

Pour continuer ensuite la purification, j'ai employé le tube de Thoulet qui consiste en un tube de verre de

8mm-10mm de diamètre, fixé verticalement à l'aide d'un support et pourvu à l'extrémité inférieure d'un robinet.

Après avoir fait le vide dans ce petit appareil, on souffle un courant d'air par la partie inférieure, de manière à mélanger et à bien laver les cristaux dans le liquide.

Les cristaux, une fois déposés, on ouvre le robinet : le liquide les entraîne dans un verre placé au-dessous de l'appareil, tandis que les impuretés restent dedans.

Cette opération, répétée à plusieurs reprises, permet d'obtenir des cristaux d'une pureté rigoureuse.

Analyse. — Le fer étant dosé à l'état d'oxyde et le soufre à l'état de sulfate de baryum, j'ai obtenu les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour FeS^2 .
Fer	46,48	46,54
Soufre.....	53,45	53,46
	99,93	100,00

Nouveau procédé de préparation. — Le pentasulfure de phosphore, qu'on emploie pour la préparation de la pyrite par la méthode indiquée, est loin d'être pur lorsqu'il provient du commerce.

Pour modérer la violence de la réaction entre les deux métalloïdes phosphore et soufre, on les mélange avec du sable.

On est obligé de recourir au sable, même quand on prépare soi-même, au laboratoire, ce corps en se servant du phosphore blanc et du soufre ⁽¹⁾; en sorte que la pyrite obtenue en employant le pentasulfure de phosphore contient toujours du sable.

Pour écarter cet inconvénient, j'ai songé à remplacer le pentasulfure par d'autres substances, et après certains tâtonnements, j'ai trouvé deux corps qui se comportent

(1) ISAMBERT, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCVI, 1883, p. 1499.

parfaitement bien pour la préparation du bisulfure de fer.

Ce sont les pentasulfures de potassium et de sodium, qui réagissent sur le protochlorure de fer en donnant naissance au bisulfure FeS_2 .

J'ai procédé de la manière suivante :

Un mélange intime et bien pulvérisé de protochlorure de fer et de pentasulfure de potassium ou de sodium est introduit dans une cornue de grès à tubulure.

La cornue, plongée dans un bain de sable, est chauffée sur un four à gaz, au rouge, pendant 3 heures. On remarque, pendant la chauffe, un faible dégagement gazeux.

Après le refroidissement, on casse la cornue; on trouve sur le col du soufre fondu, tandis que, au fond, on voit une substance gris noir, avec des points légèrement brillants.

Cette substance, qui renferme le bisulfure de fer, a été soumise à la même opération de purification, que dans le premier cas.

Analyse. — Un poids de bisulfure de fer, ainsi préparé, égal à $0^g,3009$, est dissous dans l'eau régale, évaporé à sec, et chauffé ensuite avec de l'acide azotique pour rendre le sel au maximum. La solution est diluée dans une fiole jaugée à 250cm^3 .

Le fer a été dosé de deux manières différentes :

1^o Une partie aliquote de 50cm^3 a été simplement évaporée à sec dans une capsule de platine, calcinée et ensuite pesée.

On a trouvé un poids de Fe^2O^3 égal à $0^g,0393$, soit, pour les 250cm^3 , $0^g,1965$, ce qui représente un poids de fer égal à $0^g,1377$.

Ce chiffre, rapporté au chiffre qui représente le poids de la substance, donne 45,76 pour 100 de fer.

2^o Une autre partie de 100cm^3 de la solution a été précipitée par de l'ammoniaque.

On trouve : $0^g,0804$ de Fe^2O^3 , soit, pour les 250cm^3 , $0^g,201$, ce qui représente $0^g,140$ de fer, chiffre qui, rapporté au

des tubes de porcelaine, soit la formation des polysulfures si l'on se sert de creusets de charbon. Le désavantage de ce procédé est, en outre, que la réduction est souvent incomplète et que le sulfure peut renfermer du sulfate ou du carbonate.

Si l'on mélange le sulfate avec du chlorure de sodium, le sulfure est moins attaquable, mais il contient alors du chlorure de sodium.

L'action du soufre sur la potasse, au rouge, donne aussi du monosulfure impur.

M. Paul Sabatier ⁽¹⁾ a essayé de préparer le monosulfure anhydre en déshydratant rapidement dans un courant d'hydrogène sec le sulfure effleuri ($K^2S + 2H^2O$) à la température de 300° ; le sulfure perd de l'eau, devient pâteux et se colore en jaune, puis en brun; on laisse ensuite refroidir dans le courant gazeux.

Le composé obtenu est rouge-chair, semblable au produit de Berthier, et loin d'être pur, car la nacelle a été profondément attaquée, et l'analyse montre que le poids des silicates et aluminates formés atteint le cinquième du poids total de la substance.

Le procédé de M. Sabatier a été repris par Bloxam ⁽²⁾ et Mourlot ⁽³⁾ sans résultats satisfaisants.

Hugot ⁽⁴⁾ obtient des meilleurs résultats par l'action du soufre sur le métal ammonium; cependant, on ne peut éviter complètement la formation simultanée d'une petite quantité d'amidure; et la présence, même en proportions très faible, d'une impureté aussi active dans le corps obtenu, peut en modifier notablement ses propriétés.

⁽¹⁾ P. SABATIER, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, 1881, p. 25, et *Thèse*, p. 30.

⁽²⁾ BLOXAM, *Journal of the chemical Society*, t. LXXVII, 1900, p. 753; *Bull. Soc. ch.*, t. XXIV, 1900, p. 738.

⁽³⁾ MOURLOT, *Thèse*, p. 22-1.

⁽⁴⁾ HUGOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXIX, 1899, p. 188.

L'action directe du soufre sur le potassium a lieu avec incandescence et conduit à la formation des polysulfures.

Cependant, nous avons réussi, en collaboration avec M. E. Rengade, à préparer les monosulfures de potassium, de sodium et de rubidium, à l'état anhydre et rigoureusement pur, par l'action des vapeurs de soufre sur les vapeurs du métal, en prenant des précautions tout à fait spéciales.

Préparation du K^2S . — L'appareil dont nous nous sommes servis consiste dans un tube de verre ordinaire

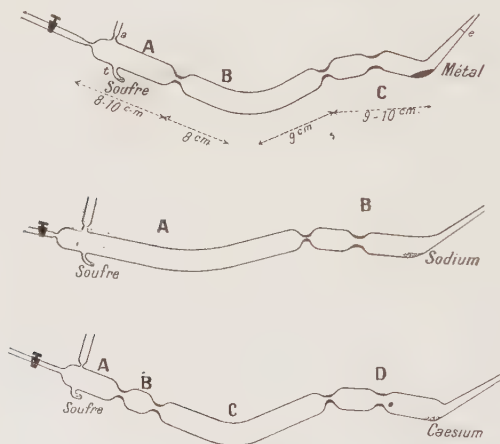


Fig. 8, 9 et 10.

d'une grosseur de 2mm, et d'un diamètre intérieur de 23mm à 25mm, auquel nous avons donné la forme indiquée par la figure 8.

Le soufre que nous avons employé est du soufre en canons qu'on fait cristalliser dans du sulfure de carbone, qu'on pulvérise après et qu'on tamise ensuite en petits grains d'une même dimension.

Après avoir bien lavé l'appareil à l'acide chromique, à l'eau, et bien desséché ensuite, on introduit une certaine quantité de soufre dans le petit ajutage *t* soudé à la première branche de l'appareil; on ferme en *a* le tube par lequel on avait introduit le soufre et l'on réalise le vide à l'aide de la trompe à mercure; on fait ensuite fondre le soufre, au moyen d'une petite flamme, et l'on continue à faire le vide pendant quelques minutes, de manière à éloigner les gaz qui auraient pu provenir de la fusion du soufre.

Le vide une fois réalisé, on remplit l'appareil de gaz carbonique bien sec. On coupe ensuite la tige de la dernière branche en *e*, à une distance de 2^{cm} à 3^{cm} de la base et l'on y introduit du potassium.

Introduction du potassium. — On prépare un entonnoir de 2^{cm} de diamètre et d'une longueur d'environ 10^{cm}, dont l'extrémité inférieure est étirée de manière à former un canal presque capillaire long de 10^{cm} à 15^{cm}, tandis que l'extrémité supérieure se trouve fermée par un bouchon de caoutchouc pourvu de deux trous traversés par deux tubes en verre, dont l'un sera lié au moyen d'un tube de caoutchouc à un appareil à gaz carbonique sec, et l'autre à une trompe à eau. Ces deux communications peuvent être arrêtées à l'aide de deux pinces attachées à chaque tube de caoutchouc.

Pour chaque expérience, on commence par préparer une quantité de métal entièrement débarrassée des traces de l'huile de vaseline où il se trouve conservé.

A cet effet, on nettoie au couteau un ou plusieurs morceaux de potassium, on les presse entre deux feuilles de papier buvard dans le but de leur enlever l'huile qui les imprègne et on les introduit dans l'entonnoir traversé par un courant de gaz carbonique bien sec.

On plonge la tige étroite de l'entonnoir dans un verre renfermant de l'éther de pétrole (bouillant entre 40°-50°) bien desséché par de la tournure de sodium.

La communication avec la trompe à eau étant établie, l'éther de pétrole monte dans l'entonnoir et dissout l'huile de vaseline qui imprègne le potassium; après avoir arrêté cette communication, on ouvre le robinet du gaz carbonique qui pousse le liquide dans le verre.

On fait cette opération à maintes reprises pour obtenir un métal bien débarrassé d'huile.

Pour en éloigner les dernières traces d'éther de pétrole, on pose l'entonnoir dans une position horizontale et on le chauffe légèrement dans toute sa longueur jusqu'à ce que le métal soit fondu; on continue la chauffe jusqu'à ce qu'on ne voit plus de vapeur d'éther de pétrole au bout de l'entonnoir.

A ce moment, on place la tige de l'entonnoir dans la branche C de l'appareil (*fig. 8, 9, 10*) et l'on y fait couler le potassium à l'aide de quelques légères secousses. On parvient à obtenir ainsi un morceau de potassium d'une grande propreté, mais dont l'éclat métallique est obscurci par une légère couche d'oxyde. Parfois les traces d'huile ne débarrassent pas complètement le métal et, étant ainsi introduites dans l'appareil, peuvent compromettre la pureté du sulfure.

Pour éviter ceci, on emploie du potassium distillé dans le vide. A cet effet, on prend un tube en verre, long de 50^{cm} à 60^{cm} environ et d'un diamètre de 30^{mm} et l'on soude, en son milieu, un autre tube en verre plus petit en diamètre, présentant la forme de plusieurs ampoules séparées entre elles par des étranglements presque capillaires.

L'une des extrémités du premier tube est reliée, par l'intermédiaire d'un tube flexible de plomb, à une trompe

poids considéré, 0,3009 de substance, donne 46,52 pour 100 de fer.

La moyenne de ces deux dosages est 46,14 pour 100.

Le soufre a été dosé sur une partie aliquote de 50cm³, à l'état de sulfate de baryum.

On trouve un poids de sulfate de 0g,2362, soit 0g,03245 de soufre, et pour le tout 0g,1622 de soufre.

Ce chiffre, rapporté au poids considéré, donne 53,91 pour 100 de soufre.

On a donc :

	Trouvé.	Théorie pour FeS ² .
Fer.....	46,14	46,54
Soufre.....	53,91	53,46
	100,05	100,00

Action du gaz carbonique. — Un poids de substance égal à 1g,8341 est chauffé, pendant 17 heures à la température de 650°, dans un volume de 133cm³,8 de gaz CO².

A la fin de l'expérience, le mercure du manomètre revient à un niveau un peu plus bas que le niveau primitif, en raison de la variation de la pression atmosphérique. Le soufre, sous forme d'une poudre jaune, abondante, se condense aux extrémités du four.

Les gaz, pompés et analysés, ont fourni les chiffres suivants :

Gaz recueillis	CO ² .	CO.
134cm ³ ,2	129,8	4,48

2cm³ de CO ont été brûlés à la flamme, et 2cm³,48 ont été absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal.

La substance présente une nuance plus foncée, sans éclat et sans propriétés magnétiques. Vue au microscope, on y distingue des cristaux cubiques imparfaits, ayant les angles et les côtés rodés.

Pour constater la température à laquelle commence la réaction, j'ai chauffé un poids de pyrite égal à 1g,4451

pendant 20 heures à 400°; en voici les résultats obtenus :

CO ² introduit.	Gaz recueillis.
136 ^{cm} ³ , 84	136, 30

Le gaz recueilli contient :

CO ² .	CO.
135, 8	1, 52

Sans démonter le four, j'ai chauffé la même substance 15 heures dans un nouveau volume de gaz carbonique égal à 129^{cm}³, 60, à la température de 950°, et les résultats trouvés furent :

Gaz recueillis.	CO ² .	CO.
129, 02	120, 0	9 ^{cm} ³ , 31

La substance, après réaction, pèse 18,0806; on a donc une diminution de poids égal à 08,3645.

La nuance de la substance est moins foncée que dans le premier cas, et il lui manque aussi les propriétés magnétiques.

Le soufre, condensé en abondance aux extrémités du four, a été soigneusement recueilli, oxydé et dosé à l'état de sulfate de baryum.

On a trouvé un poids de sulfate égal à 28,591, soit 08,3559 de soufre.

Cette grande quantité de soufre montre que le gaz carbonique n'a pas réagi directement sur la pyrite, autrement le poids du soufre mis en liberté aurait dû être beaucoup plus petit.

Si l'on se rappelle que la pyrite se décompose par la chaleur, avec mise en liberté du soufre, les choses sont bien concordantes. On doit donc, tout d'abord, considérer l'action de la chaleur.

Sous l'action de la chaleur, la pyrite perd du soufre, pour former d'autres sulfures moins sulfurés, suivant la température; vers 1000°, c'est-à-dire à la température où

j'ai opéré, elle se transforme suivant l'équation



Le gaz carbonique réagit ensuite sur le monosulfure de fer, avec mise en liberté de soufre et dégagement de gaz CO :



En vérité, le poids du soufre, que doivent mettre en liberté les $10\text{cm}^3,83$ de gaz CO dégagé, d'après cette dernière équation, est égal à $0^g,015$; et, d'après la première équation, le poids du soufre mis en liberté par $1,4451$ de pyrite est égal à $0^g,3371$.

La somme de ces chiffres donne $0,3521$, qui est assez approché de $0,3559$, le poids du soufre trouvé.

La nacelle contenant la substance après réaction a été chauffée, à 600^0 , dans un tube de verre, dans un courant d'hydrogène. L'eau formée par la réduction de l'oxyde de fer est absorbée dans des tubes remplis de chlorure de calcium récemment fondu. La différence de poids, avant et après la réaction, fournit un chiffre égal à $0^g,011$, ce qui représente un poids de protoxyde de fer égal à $0^g,039$; le poids théorique du protoxyde d'après l'équation citée est $0^g,034$.

Chauffée à la température de 1100^0 , la substance présente après la réaction un aspect bronzé et devient très magnétique; il est probable, qu'à cette température, l'oxyde magnétique de fer prit naissance, suivant l'équation



L'action du gaz carbonique est assez lente, eu égard au faible volume de gaz CO qui se dégage dans un temps assez long de chauffage.

(1) STROMMEYER, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. XVII, p. 271. —
MOISSAN, *Traité de Chimie*, t. IV, 1905, p. 365.

TROISIÈME PARTIE.

SULFURES SOLUBLES DANS L'EAU.

I. — Sulfure de potassium, K^2S .

Le protosulfure de potassium a été l'objet d'un grand nombre de travaux. Berthier ⁽¹⁾ l'a obtenu en calcinant un mélange intime de sulfate de potasse et de charbon. Gay-Lussac ⁽²⁾, ayant repris ce procédé, arrive à la conclusion que le sulfure rouge-chair ainsi préparé est assez impur et contient des quantités notables de polysulfures. Du Ménil ⁽³⁾, Berzélius ⁽⁴⁾, Stammer ⁽⁵⁾, Wittstock ⁽⁶⁾, Bauer ⁽⁷⁾, Schöne ⁽⁸⁾ ont essayé de réduire le sulfate de potasse, soit par l'hydrogène, soit par le charbon, à haute température. Gossage et Mathieson ⁽⁹⁾ et Welton ⁽¹⁰⁾, employant cette méthode, montrent qu'il est impossible d'éviter, soit l'attaque des vases siliceux si l'on opère dans

⁽¹⁾ BERTHIER, *An. de Ch. et de Ph.*, t. XXII, 1820, p. 225.

⁽²⁾ GAY-LUSSAC, *Ann. de Chim. et de Ph.*, t. XXX, 1825, p. 24.

⁽³⁾ DU MÉNIL, *Journal für Chemie und Physik*, Schweig, t. XL, 1824, p. 341.

⁽⁴⁾ BERZÉLIUS, *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*, t. VI, 1826, p. 438.

⁽⁵⁾ STAMMER, *Ibid.*, t. LXXXII, 1859, p. 135.

⁽⁶⁾ WITTSTOCK, *Ibid.*, t. LV, 1842, p. 536.

⁽⁷⁾ BAUER, *Sitz. Akad. Wien*, t. XXX, 1858, p. 285; *Jahresbericht*, 1858, p. 116.

⁽⁸⁾ SCHÖNE, *Ann. Ph. Chem. Poggendorf*, t. CXXXI, 1867, p. 380.

⁽⁹⁾ GOSSAGE et MATHIESON, *Ber. chem. Gesell.*, t. XXII, 1889, p. 520.

⁽¹⁰⁾ WELTON, *Chem. Centr. Bl.*, 1878, p. 288.

Il est très oxydable; touché avec une pointe de verre chauffé, il devient incandescent et brûle comme de l'am dou.

Action du gaz carbonique. — Le gaz carbonique réagit sur le monosulfure de potassium, d'une toute autre manière que sur les sulfures précédents. Son action donne lieu à deux phases dont la première est caractérisée par une grande absorption du gaz carbonique, tandis que la seconde l'est par une mise en liberté d'un faible volume de gaz carbonique de la part des substances qui ont pris naissance dans la première phase de la réaction.

De nombreuses expériences préliminaires que j'ai faites pour me rendre compte de la nature de la réaction montrent que l'absorption commence à une température assez basse, à 220°. Elle est assez rapide au début, car le mercure du manomètre monte, en 2 heures, à un niveau assez haut; mais, ensuite, elle devient tellement lente, qu'elle se poursuit même pendant 150 heures de chauffage à la température de 350°.

Je n'ai jamais constaté la liquéfaction d'un gaz, dans l'appareil condenseur à neige carbonique et acétone, ce qui exclut la formation du gaz sulfureux.

Après réaction, le mélange gazeux possède une odeur presque aromatique, et il est lentement absorbé par la potasse aqueuse; mais il n'est point précipité par le triéthylphosphine en solution éthérée, ce qui exclut la présence du sulfure de carbone. Avec l'ammoniaque gazeux, il donne immédiatement un dépôt cristallin, qui se dissout dans l'eau où l'on constate ensuite la présence du soufre, ce qui indique celle de l'oxysulfure de carbone qui forme, avec le gaz ammoniaque, un composé solide d'oxysulfocarbonate d'ammoniaque.

L'existence de l'oxysulfure de carbone est encore affirmée par le fait qu'une solution acide d'azotate d'ar-

gent ne le précipite qu'après que l'on a ajouté de l'ammoniaque.

La nacelle contient, l'expérience finie, une substance jaune brun, avec une apparence noire, en raison des traces de carbone qui ont pris naissance pendant la réaction. Cette substance est facilement soluble dans l'eau qui se colore en jaune. La solution passée par le filtre le noircit si légèrement qu'on ne le pourrait presque pas remarquer si le temps de la chauffe avait été de trop courte durée; mais elle le noircit davantage si l'on chauffe la substance pendant quelques jours.

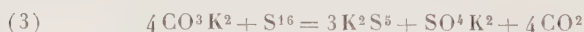
Toutes les expériences m'ont indiqué que le gaz carbonique est absorbé par le sulfure pour donner, dans une première phase, du carbonate de potassium avec un dégagement d'oxyde de carbone et d'oxysulfure de carbone en faible quantité et avec une mise en liberté de soufre, conformément à l'équation



Le soufre réagit ensuite sur le carbonate pour donner



si la température ne dépasse pas 250°, et



à une température plus élevée.

En tenant compte de ces équations, on a, pour une température supérieure à 250°,



La présence des traces de carbone s'explique, soit en admettant, en plus du carbonate, la formation des traces de sulfocarbonate qui se décompose ensuite en carbone

et polysulfure



soit en supposant que $\text{CO S} + \text{CO}^3\text{K}^2 = \text{SO}^4\text{K}^2 + 2 \text{C}$.

Pour mettre en évidence la seconde phase de la réaction, j'ai chauffé la substance seule, après avoir pompé les gaz à la suite d'une expérience, en faisant ainsi le vide dans l'appareil.

J'ai remarqué un dégagement notable de gaz carbonique, et des traces d'oxyde de carbone et d'oxysulfure de carbone, provenant, soit d'une faible réaction de ce gaz CO^2 dégagé sur le sulfure K^2S non transformé, soit parce que ces traces de gaz sont des gaz occlus dans la substance et proviennent de la première phase de la réaction.

L'équation (4) a été établie en chauffant pendant 150 heures un poids de $\text{K}^2\text{S} = 0,5396$ dans des volumes connus de gaz carbonique et à la température de 350° . Après un certain nombre d'heures de chauffage, l'opération était arrêtée et les gaz soigneusement pompés et analysés. Cette mesure a été prise pour me rendre compte de la marche de la réaction.

J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

					CO ² dégagé en chauffant la substance. seule.
CO ² introduit.	CO.	COS.	CO ² absorbé par K ² S.	Durée de la chauffe.	
130,20	5,40	2,50	63,68	6+15'	
132,60	5,50	2,80	9,98	7+45	
125,42	6,00	3,00	14,35	15	
152,06	2,87	2,00	6,32	5+30	
105,79	2,50	1,05	3,74	4+30	
Subst. chauffée seule	0,57	0,20	»	10	5,43
106,08	3,00	1,40	4,68	7	
Subst. chauffée seule	0,40	0,10	»	5	4,70
»	0,27	0,00	»	20	4,23
»	0,18	»	»	10	1,10
»	0,15	»	»	19	1,00
103,12	2,50	1,06	4,18	6	
106,40	2,34	1,02	4,36	6	
47,10	1,50	1,00	2,00	5	
46,20	0,95	0,50	2,15	6	
44,70	0,75	0,30	1,10	7	
Subst. chauffée seule	0,50	1,00	0,00	6	4,60
104,72	1,00	0,50	1,00	10	
42,40	0,60	0,00	1,60	6	
1246,79	36,98	17,43	120,18	150	21,03

Ce Tableau nous montre que l'absorption du gaz est très grande au début et qu'elle diminue ensuite; cependant elle augmente avec la durée de la chauffe, et avec le volume de gaz introduit, c'est-à-dire avec la pression.

Le poids de la substance après réaction est égal à 0,7192, on a donc une augmentation de 0,1796. Sa couleur est jaune brun sombre.

Analyse. — La substance a été dissoute dans de l'eau bouillie, la solution filtrée pour être débarrassée des traces de carbone et ensuite diluée dans une fiole jaugée à 250cm³.

On a dosé, sur des prises d'essais, le carbonate, le sulfate, le polysulfure et le sulfure.

à mercure, tandis que par son extrémité libre on y introduit le potassium, comme je viens de le dire. On scelle ensuite à la lampe cette extrémité et l'on fait le vide à la trompe.

Le vide, une fois réalisé, on introduit la moitié du tube contenant le métal dans un four électrique à résistance, et l'on chauffe vers 300° .

Le métal distillant tombe dans la série des ampoules; la distillation, une fois finie, on détache les ampoules en scellant à la flamme les étranglements qui les séparent. Le potassium, ainsi obtenu, est d'une pureté rigoureuse, avec une surface absolument brillante. Pour chaque expérience, on emploie une de ces ampoules qu'on brise dans un courant de gaz CO^2 , et l'on fait couler le métal dans l'appareil, suivant la méthode indiquée.

On fait complètement le vide à la trompe à mercure, et ensuite on introduit la branche renfermant le métal dans un four électrique qu'on chauffe vers 300° ; le potassium distille dans le côté opposé de cette même branche où il se solidifie. On enlève ensuite le four et on laisse l'appareil se refroidir; puis, on ferme le robinet de communication avec la trompe, on détache l'appareil en démastiquant le plomb et l'on ferme à la flamme l'étranglement *a* de la première branche de l'appareil. On chauffe légèrement le potassium ainsi que la partie capillaire qui sépare les deux dernières branches de l'appareil et l'on pousse le potassium fondu, à l'aide de quelques petites secousses, dans l'autre branche B; on scelle ensuite à la flamme l'étranglement qui sépare ces deux dernières branches.

Le tube qui contient ainsi dans le vide le soufre à une extrémité et le potassium à l'extrémité opposée est placé verticalement dans un four électrique construit de façon que la partie supérieure, couvrant l'extrémité avec le soufre, fournisse plus de chaleur que l'autre partie. On

chauffe le four à une température de 450° pendant 15 à 20 minutes; les vapeurs de soufre, ayant une tension plus grande que celles de potassium, descendent dans la branche où se trouve le potassium transformé également en vapeurs. A cet état, la combinaison du soufre avec le métal a lieu sans bruit et sans formation des polysulfures.

Cependant on ne peut pas éviter leur formation si l'on cesse d'agiter pendant la chauffe l'appareil et si l'on n'y introduit une quantité de potassium de beaucoup plus grande que celle du soufre.

Pour obtenir l'agitation nécessaire, on attache un fil d'aluminium à l'appareil, qu'on ne cesse de remuer pendant la chauffe et même pendant quelques minutes après avoir arrêté le courant électrique.

Après le refroidissement, l'appareil contient à la partie inférieure le monosulfure trop imprégné de potassium pour qu'on puisse le distinguer. Pour l'en débarrasser, on place cette branche dans le four électrique que l'on chauffe de 300° à 400°. Le métal distille dans l'autre partie qui est hors du four, tandis que le sulfure demeure dans la partie inférieure complètement débarrassé de potassium. Il a une couleur blanche et adhère aux parois du verre d'où on l'en détache par des petites secousses.

Analyse. — Le sulfure de potassium est analysé, en ouvrant sous l'eau la pointe de la branche où il a pris naissance; la dissolution s'effectue immédiatement avec dégagement de chaleur en donnant un liquide parfaitement limpide et incolore que l'on oxyde au moyen d'eau oxygénée pure en présence d'ammoniaque.

On chasse ensuite le gaz ammoniac par évaporation à sec dans une capsule de platine et l'on s'assure que le liquide repris par l'eau est rigoureusement neutre à l'hélianthine, ce qui exclut la formation possible de sous-sulfure.

On dose enfin le soufre sur une partie aliquote au moyen

du chlorure de baryum et le potassium sur une autre prise d'essai, par évaporation à sec. Les chiffres trouvés vérifient parfaitement bien la formule du protosulfure.

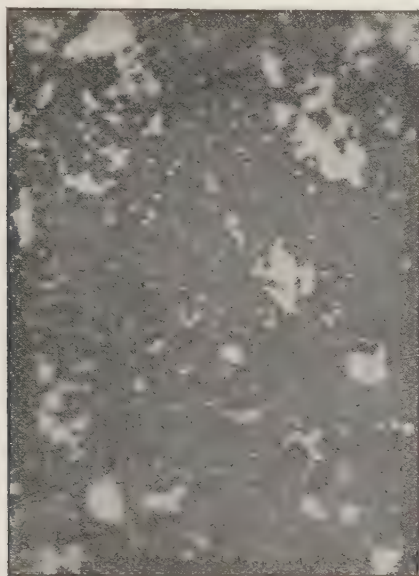


Fig. 11. — K^2S .

On trouve pour 0,797 de monosulfure un poids de $SO^1K^2 = 0,2489$; d'où K total = 0,56225, soit K = 70,56 pour 100; et $SO^1Ba = 0,6706$; d'où S total = 0,23156, soit S = 29,06 pour 100.

On a donc :

	Trouvé.	Théorie pour K^2S .
Potassium	70,56	70,91
Soufre.....	29,06	29,09
	99,62	100,00

Propriétés physiques. — Le monosulfure de potassium

est un corps d'un blanc pur à la température ordinaire; en élevant la température, la couleur vire au jaune. A 300°, il est jaune pâle. Il est peu soluble dans le potassium métallique; cependant, il est suffisamment soluble pour obtenir des petits cristaux. A cet effet, on fait passer une petite quantité de sulfure amorphe dans une ampoule de l'appareil où il a été produit et on le laisse digérer à chaud avec un excès de métal; en le débarrassant ensuite de métal, on constate, au microscope, des cristaux très nets en forme de cubes ou d'octaèdres (*fig. 11*).

La densité du monosulfure de potassium a été déterminée par la méthode des liquides lourds, en ouvrant sous du xylène la pointe de l'ampoule où il avait été préparé, et diluant ensuite avec de l'iodure de méthylène. On a évité ainsi complètement l'action de l'air. On a trouvé, comme densité absolue à la température du laboratoire :

I.	II.	Moyenne.
1,806	1,804	1,805

Propriétés chimiques. — La lumière n'a aucune action sur le monosulfure de potassium. Chauffé vers le point de ramollissement du verre, il fond en se colorant en rouge et se transforme en persulfure, en dégagent des vapeurs de potassium. Exposé à l'air, il tombe rapidement en déliquescence. L'air bien sec ne l'altère pas; une nacelle contenant du monosulfure de potassium a été conservée, pendant 3 semaines, dans un flacon dont l'air était rendu bien sec par de la tournure de sodium sans aucune altération. Projeté dans l'eau, il se dissout instantanément avec incandescence, projection de liquide et dégagement de chaleur. Dans l'alcool, la dissolution s'effectue lentement; dans le sulfure de carbone, il se dissout avec dégagement de chaleur et formation du monosulfocarbonate de couleur rouge.

Le carbonate a été dosé, en chassant le gaz carbonique y contenu, par de l'acide chlorhydrique, et en l'absorbant dans des tubes à chaux sodée qui étaient pesés avant et après. On a trouvé, ainsi, un poids de 0,095 de CO^2 , ce qui représente 0^g,298 de CO^3K^2 .

Pour le sulfate, on a laissé digérer une prise d'essai, avec du carbonate de cadmium qui précipite les sulfures et les polysulfures et ne précipite pas le soufre du sulfate. Après filtration, on oxyde la solution par de l'eau oxygénée ammoniacale; ensuite, on précipite par du chlorure de baryum. On a ainsi trouvé 0^g,0325 de SO^4Ba , soit 0^g,0242 de SO^2K^2 .

Le soufre des polysulfures a été dosé en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique une prise d'essai de 50cm³. Les gaz CO^2 et H^2S sont ainsi chassés, et le soufre des polysulfures se dépose. On l'oxyde avec de l'eau de brome et l'on précipite par du chlorure de baryum. On a trouvé : 0^g,0852 de SO^4Ba , soit 0^g,0868 de K^2S^5 .

Le soufre des sulfures a été dosé à l'aide d'une solution titrée à l'iode. On a trouvé 0^{mol},002500 de K^2S .

Les chiffres obtenus par l'analyse, divisés par les chiffres qui indiquent les poids moléculaires des corps respectifs, nous fournissent le nombre des molécules.

On a ainsi :

$$\begin{aligned}\frac{\text{CO}^2}{22^1,4} &= \frac{99,15}{22^1,4} = 0^{\text{mol}},00442 \text{ de } \text{CO}^2 \text{ absorbé,} \\ \frac{\text{COS}}{22^1,4} &= \frac{17,43}{22,4} = 0^{\text{mol}},00077 \text{ de } \text{COS}, \\ \frac{\text{CO}}{22^1,4} &= \frac{36,98}{22,4} = 0^{\text{mol}},00165 \text{ de } \text{CO}, \\ \frac{\text{CO}^3\text{K}^2}{138^2,2} &= \frac{0,298}{138,2} = 0^{\text{mol}},0021 \text{ de } \text{CO}^3\text{K}^2, \\ \frac{\text{SO}^4\text{K}^2}{174,27} &= \frac{0,0242}{174,27} = 0^{\text{mol}},00013 \text{ de } \text{SO}^4\text{K}^2, \\ \frac{\text{K}^2\text{S}^5}{230,35} &= \frac{0,0868}{238,35} = 0^{\text{mol}},00036 \text{ de } \text{K}^2\text{S}^5.\end{aligned}$$

On a donc l'équation

$$\begin{aligned} & 0,0024 \text{ K}^2\text{S} + 0,0044 \text{ CO}^2 \\ & = 0,0021 \text{ CO}^3 \text{ K}^2 + 0,0016 \text{ CO} \\ & + 0,0077 \text{ COS} + 0,0001 \text{ SO}^4 \text{ K}^2 + 0,0003 \text{ K}^2 \text{ S}^3, \end{aligned}$$

qui est sensiblement approchée de l'équation (4).

Le gaz carbonique, dégagé par la chauffe du carbonate de manganèse, a été laissé au moins 10 heures en contact avec de l'anhydride phosphorique et de la tournure de sodium avant d'être introduit dans le four.

Si l'on ne prend pas cette mesure, le gaz CO^2 dégagé renferme toujours des traces d'eau qui sont énergiquement retenues par le carbonate de manganèse et mis en liberté en même temps que le gaz CO^2 dégagé.

Quelques expériences que j'ai effectuées sans dessécher le gaz, comme je viens de le dire, ont montré que l'absorption du gaz CO^2 ainsi dégagé est presque complète, le mercure du manomètre montant à peu près jusqu'au niveau du vide.

Ce fait nous conduit à admettre, en présence d'humidité, la formation d'un thiocarbonate



qui est susceptible de se décomposer ensuite par la chaleur.

II. — Sulfure de sodium, Na^2S .

Le monosulfure de sodium, comme celui de potassium, a été l'objet d'un nombre considérable de travaux.

Berthier ⁽¹⁾ l'a obtenu par la calcination d'un mélange de sulfate de soude et de charbon sous forme d'une masse vitreuse rouge chair, mais la coloration même de la masse

⁽¹⁾ BERTHIER, *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. XXIV, 1823, p. 271.

montre que la matière est impure et contient du soufre en excès. La réduction du sulfate par de l'hydrogène ne donne pas non plus un produit pur. M. Paul Sabatier ⁽¹⁾ a tenté de le préparer en déshydratant par la chaleur dans l'hydrogène, le sulfure cristallisé $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$.

La déshydratation s'opère au-dessous du rouge sombre; mais la substance blanche poreuse qu'il a obtenue, attaquée par l'acide chlorhydrique, donne un dépôt de soufre assez net, ce qui indique la présence de polysulfures. On y trouve, en outre, des quantités de silice provenant de l'attaque des vases où a lieu la réaction.

Mourlot ⁽²⁾ obtient, avec le même procédé, une substance jaunâtre, à structure cristalline, constituée sensiblement par le sulfure fondu.

Hugot ⁽³⁾ l'a préparé par l'action du soufre en excès sur du sodium en solution dans l'ammoniaque liquide sous forme d'une masse blanche amorphe, insoluble dans le sodammonium, mais mélangée d'une petite quantité d'amidure.

Nous avons réussi à l'obtenir à l'état anhydre et rigoureusement pur par l'action des vapeurs de soufre sur un excès de métal, prenant les mêmes précautions que pour le sulfure de potassium. Nous avons seulement supprimé un des étranglements, de sorte que l'appareil ne présente que deux branches, et cela parce que, pour débarrasser le sulfure formé de l'excès de métal qui doit traverser la partie capillaire de l'appareil (le sodium distillant plus difficilement que le potassium), il faut le chauffer pendant très longtemps, ce qui provoque l'attaque du verre par les vapeurs de sodium.

⁽¹⁾ P. SABATIER, *Ann. de Ch. et de Ph.*, t. XXII, 1881, p. 65, et *Thèse*, 1880, p. 12.

⁽²⁾ MOURLOT, *Ann. de Ch. et de Ph.*, t. XVII, 1889, p. 510.

⁽³⁾ HUGOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXIX, 1899, p. 388.

Analyse. — Un échantillon pesant 0^g,5395 dissous dans l'eau, et ensuite oxydé par de l'eau oxygénée ammoniacale, nous a fourni un poids de SO³Ba égal à 1^g,7777 et un poids de SO³Na² égal à 1^g,0725, ce qui correspond aux chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour Na ² S.
Soufre.....	41,03	41,08
Sodium.....	58,86	58,92
	99,89	100,00

Propriétés physiques. — Le monosulfure de sodium est un composé de couleur blanche. En examinant au microscope les pointes du tube où s'est fait la distillation de l'excès de métal, on aperçoit des petits cristaux cubiques, ce qui montre que ce sulfure est encore légèrement soluble dans le métal. Sa densité prise par la méthode des liquides lourds est 1,8558.

Propriétés chimiques. — Le monosulfure de sodium ne s'altère pas dans l'air sec. A l'air humide, il tombe en déliquescence, moins rapidement que le K²S.

Jeté dans l'eau, il se dissout instantanément, sans projection du liquide et sans incandescence, mais avec dégagement de chaleur. Avec le sulfure de carbone, il donne un sulfocarbonate de couleur rouge. Chauffé vers 650°, il se transforme en persulfure avec dégagement de vapeurs métalliques.

Action du gaz carbonique. — Le gaz carbonique réagit sur le monosulfure de sodium de la même manière que sur le monosulfure de potassium.

On constate, de même, au début de la réaction, une grande absorption de gaz carbonique, qui s'affaiblit ensuite mais qui ne cesse pas après un long temps de chauffage.

Les gaz, pompés après la réaction, contiennent, à part le gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxysulfure de carbone; aucune trace de gaz sulfureux ne fut constatée. Mais j'ai remarqué que la potasse est moins vite absorbée que dans le cas du potassium, ce qui indique la présence d'une quantité plus grande d'oxysulfure.

En vérité, l'analyse montre que le volume de ce gaz est deux fois plus grand que dans le cas du potassium.

Une expérience effectuée à 300° avec un volume de 266^{cm³},09 de gaz carbonique et un poids de sulfure de 0^g,5166 m'a fourni les résultats suivants :

$$\text{CO} = 36^{\text{cm}^3},41; \text{COS} = 34^{\text{cm}^3},1 \quad \text{et} \quad \text{CO}_2 \text{ absorbé} = 141^{\text{cm}^3},27.$$

En chauffant ensuite la substance seule dans le vide, j'ai trouvé un dégagement de 2^{cm³},4 d'oxyde de carbone, 2^{cm³},3 d'oxysulfure de carbone et 5^{cm³},33 de gaz carbonique.

On a donc, au total, 38^{cm³},7 de gaz oxyde de carbone, 36^{cm³},5 d'oxysulfure de carbone et 135^{cm³},14 de gaz carbonique qui a été réellement absorbé, ce qui représente 0^{mol},00607 de CO², 0^{mol},00172 de CO et 0^{mol},00162 de COS.

Après la réaction, on constate une augmentation de poids de la substance égal à 0^g,1385.

La substance a été dissoute dans l'eau, la solution filtrée pour être débarrassée des traces de carbone, et ensuite diluée à 250^{cm³}. On a dosé, sur des prises d'essais, le carbonate, le sulfate, les polysulfures et les sulfures, comme je viens d'indiquer dans le cas du potassium.

On a ainsi trouvé :

0^g,2948 de carbonate de soude, soit 0^{mol},00278;
0^g,02273 de sulfate de soude, soit 0^{mol},00016; 0^g,0528 de pentasulfure de sodium, soit 0^{mol},00025 et 0^{mol},00329 de monosulfure de sodium, qui, retranchées du nombre de molécules indiqué par le poids du sulfure employé,

donnent 0^m01,00331 de monosulfure de sodium qui a réagi.

Ces chiffres, trouvés par l'analyse, vérifient, de très près, l'équation



III. — Sulfure de rubidium, Rb^2S .

Les sulfures de rubidium ont été étudiés parallèlement à ceux de cæsium par Biltz et Wilke ⁽¹⁾; mais ils n'ont réussi à préparer que le monosulfure hydraté $\text{Rb}^2\text{S} + 4 \text{ H}^2\text{O}$ et les polysulfures anhydres, qu'ils ont caractérisés comme composés définis, soit en étudiant les courbes de fusibilité des mélanges de pentasulfure et de soufre ⁽²⁾, soit en désulfurant le pentasulfure chauffé dans un creuset de platine, dans un courant d'azote ou d'hydrogène ⁽³⁾.

Avant nos recherches, il ne fut publié aucun travail concernant le monosulfure anhydre.

Nous avons réussi à préparer, pour la première fois, ce corps par l'action des vapeurs de soufre sur les vapeurs de rubidium, en prenant les précautions que j'ai déjà indiquées (p. 38-42) (l'appareil *fig.* 8).

Le rubidium dont nous nous sommes servis a été préparé par la méthode de M. Hackspill, par l'action du calcium sur le chlorure de rubidium. Le métal obtenu était redistillé une seconde fois dans le vide, à la plus basse température possible, pour être débarrassé des traces de calcium.

Une fois la combinaison entre le soufre et le rubidium finie, on porte l'extrémité correspondante du tube à 250°.

⁽¹⁾ *D. chem. G.*, t. XXXVIII, 1905, p. 120.

⁽²⁾ *Zeit. An. Chim.*, t. XLVIII, 1906, p. 297.

⁽³⁾ *Ibid.*, t. L, 1908, p. 67.

300°, pour débarrasser le sulfure de l'excès de métal, et l'on obtient en peu de temps la distillation du métal, qui est plus rapide que dans le cas du potassium; le sulfure reste sous la forme d'une poudre d'un jaune pâle, qui devient blanche à la température ordinaire.

On scelle ensuite l'étranglement qui sépare la branche qui contient le sulfure Rb^2S du reste de l'appareil, parce que le sulfure laissé dans le tube où s'est sublimé le rubidium en absorbe peu à peu la vapeur, en reprenant une teinte rouge mordoré. Il suffit, du reste, de chauffer de nouveau pour resublimer le métal absorbé, et le sulfure reprend sa nuance primitive qu'il conserve indéfiniment dans le vide.

Analyse. — Un poids de 1^g,6534 de sulfure Rb^2S dissous dans l'eau, et oxydé ensuite par de l'eau oxygénée ammoniacale, nous a fourni un poids de 1^g,924 de sulfate de baryum et un poids de 2^g,1729 de sulfate de rubidium, ce qui donne les chiffres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour Rb^2S .
Soufre.....	15,92	15,80
Rubidium.....	84,12	84,20
	100,04	100,00

Propriétés physiques. — Le sulfure de rubidium se présente sous la forme d'une masse blanche à la température ordinaire, jaune à chaud et d'aspect pulvérulent. Il est un peu soluble dans le métal et cristallise en cubes et octaèdres, comme on voit dans la figure 11. Sa densité déterminée, par la méthode des liquides lourds, fournit les chiffres :

I.	II.	Moyenne.
2,911	2,913	2,912

Propriétés chimiques. — Le monosulfure de rubidium,

exposé à l'air, tombe rapidement en déliquescence; cependant, il se conserve assez bien dans de l'air sec. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

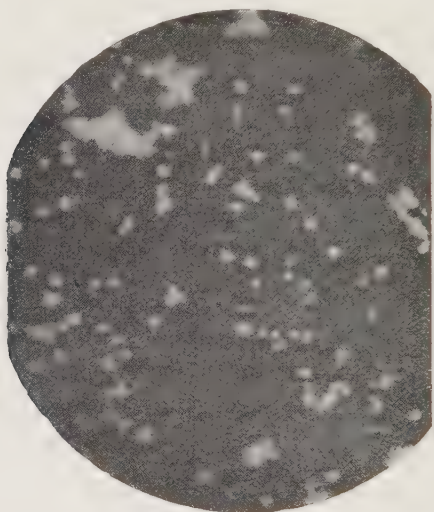


Fig. 12. — Rb^2S .

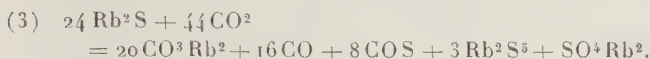
Avec le sulfure de carbone, il donne un sulfocarbonate rouge, un peu différent des sulfocarbonates de potassium et de sodium. Chauffé vers 650° , il se décompose en dégageant des vapeurs métalliques.

Action du gaz carbonique. — Le gaz carbonique donne avec le monosulfure de rubidium la même réaction qu'avec le monosulfure de potassium.

Il est absorbé par le sulfure pour former du carbonate, en dégageant de l'oxyde de carbone et de l'oxysulfure de carbone, et mettant du soufre en liberté qui réagit ensuite sur le carbonate



On a donc, en tenant compte de ces équations,



Une expérience effectuée à 350°. avec un volume de 230^{cm³},5 de gaz carbonique et un poids de $\text{Rb}^2\text{S} = 0^g,8542$, a fourni les chiffres suivants :

100,82	de gaz CO^2 absorbé, soit	0,004501 ^{mol}
37,95	de gaz CO dégagé, soit	0,00169
15,04	de gaz COS dégagé, soit	0,00690

La substance présente, après la réaction, un aspect fondu et une couleur jaune brun sombre. Elle renferme des traces de carbone qui lui donne la teinte presque noire.

Analyse. — La composition de cette substance a été déterminée de la manière indiquée à la page 48.

On a ainsi trouvé :

0^g,489 de carbonate de rubidium, soit 0^{mol},0021; 0^g,03057 de sulfate de rubidium, soit 0^{mol},00015; 0^g,072 de pentasulfure de rubidium, soit 0^{mol},000215 et 0^{mol},00181 de Rb^2S qui n'ont pas réagi, et qui, retranchées du nombre des molécules indiqué par le poids du Rb^2S employé, donnent 0^{mol},002398 de Rb^2S .

Ces chiffres vérifient sensiblement l'équation indiquée.

J'ai constaté, comme dans le cas du potassium et du sodium, que, si le gaz carbonique n'est pas bien sec, l'absorption est beaucoup plus grande.

IV. — Sulfure de cæsium, Cs^2S .

Les premières recherches scientifiques, concernant le cæsium découvert par Kirschhoff et Bunsen en 1860, furent tout d'abord relatives aux sels complexes que les combinaisons halogénées de ce corps forment, soit entre elles, soit avec les composés correspondants d'antimoine,

de bismuth, de bore, etc.; puis, en 1901, M. C. Chabrié ⁽¹⁾ décrit, dans un important travail, les principaux sels, fluorures, bromures, iodures, sulfites et hyposulfites; Moissan ⁽²⁾, ensuite, prépare l'hydrure, le carbure et l'acétyle de cæsium; enfin, en 1907, M. E. Rengade ⁽³⁾ a fait connaître à l'état anhydre et rigoureusement pur le protoxyde et les oxydes supérieurs de cæsium.

En ce qui concerne les sulfures, les seuls travaux qui parurent furent dus à Biltz et Wilke ⁽⁴⁾, qui décrivirent dans un travail d'ensemble les polysulfures de cæsium, parallèlement à ceux de rubidium; quant aux monosulfures anhydres, les auteurs n'en parlent pas.

Nous avons tenté, en collaboration avec M. E. Rengade, de préparer la monosulfure de cæsium, suivant le même procédé que pour les autres sulfures alcalins et nous avons réussi à obtenir de très beaux cristaux sous forme d'aiguilles incolores atteignant 1^{cm} de long, mais, malheureusement, mélangés de polysulfures.

Préparation du Cs²S. — J'ai ensuite essayé (certaines circonstances ayant empêché M. E. Rengade de continuer le travail avec moi) de préparer ce corps et j'ai réussi à obtenir le monosulfure en quantités suffisantes, ce qui me permit d'en faire les études nécessaires.

Dans une expérience faite suivant la méthode déjà indiquée, l'étranglement qui sépare la branche où a lieu la formation du sulfure du reste de l'appareil, étant trop capillaire, fut complètement bouché par une petite quantité de polysulfure, de telle sorte que la redistillation de l'excès de cæsium ensuite fut entièrement empêchée. J'ai

⁽¹⁾ C. CHABRIÉ, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXII, 1901, p. 678, et t. CXXXIII, 1901, p. 295.

⁽²⁾ MOISSAN, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXVI, 1903, p. 587 et 1217.

⁽³⁾ E. RENGADE, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, 1907, p. 348.

⁽⁴⁾ D. chem. Gesell., t. XXXVIII, 1905, p. 120.

chauffé alors, à une température plus élevée, la branche correspondante de l'appareil, et à peine, après 1 heure, les vapeurs de métal ont commencé à se sublimer dans l'autre branche. Tout le métal fut ainsi distillé, en prolongeant la chauffe, et en même temps tous les grains jaune rouge de polysulfure furent réduits en sulfure blanc.

Par cette constatation, il me fut indiqué qu'il faut opérer la préparation du Cs_2S à une température plus élevée que pour les autres sulfures alcalins, pour éviter la formation des polysulfures, et que les traces de ceux-ci sont susceptibles d'être réduites en monosulfures, par la chauffe, à un même degré de température, avec un excès de métal.

Cette conséquence me suggéra l'idée de préparer par la méthode connue un autre échantillon de sulfure, et de le chauffer ensuite, pendant 2 heures, à 450° , avec un excès de métal. Le tube devient sensiblement jaune à la fin de l'expérience, de sorte qu'on ne peut plus y distinguer la substance.

Après la distillation de l'excès de métal, j'ai scellé l'étranglement et j'ai ouvert le tube dans de l'air sec, en recueillant le sulfure dans un petit flacon que j'ai ensuite bouché à l'émeri. Il était, cette fois, tout blanc et entièrement dépourvu des traces de polysulfures.

Analyse. — Cet échantillon de sulfure, ayant comme poids $0^g,865$, a été dissous dans l'eau et analysé en dosant le soufre à l'état de sulfate de baryum et le cæsium à l'état de sulfate de cæsium. On a ainsi obtenu un poids de $\text{SO}^1\text{Ba} = 0,695$, soit $0,0954$ de soufre, et un poids de $\text{SO}^1\text{Cs}^2 = 1,045$, soit $0,765$ de cæsium, ce qui représente :

	Trouvé.	Théorie pour Cs_2S .
Cæsium.....	88,32	89,07
Soufre.....	11,03	10,93
	99,35	100,00

J'ai ensuite modifié la technique de la méthode de la manière suivante : Avant d'effectuer la combinaison, j'ai sublimé le soufre sous la forme d'un léger enduit, au moyen d'une petite flamme et puis j'ai porté le tube dans le four placé horizontalement, que j'ai chauffé progressivement jusqu'à 450° . Les vapeurs de cæsium ont inondé, dans 15 minutes, la mince couche de soufre; j'ai changé ensuite la position du four en le plaçant verticalement et j'ai secoué énergiquement le tube pendant presque 1 heure. La combinaison a lieu de cette manière, sans formation des polysulfures.



Fig. 13. — Cs_2S .

Propriétés physiques. — Le monosulfure de cæsium est un composé d'un blanc pur à froid, légèrement jaune à chaud. Il est plus soluble dans le métal que les autres sulfures et cristallise en longues aiguilles blanches.

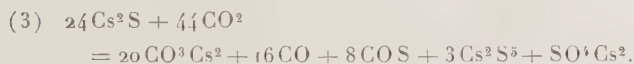
Laissé dans le même tube avec le métal, il en absorbe la vapeur en changeant de couleur.

Propriétés chimiques. — La lumière n'altère point le monosulfure de cæsium, Il est très déliquescent à l'air; cependant, il se conserve très bien dans de l'air bien sec. Il se dissout rapidement dans l'eau, avec dégagement de chaleur. Avec le sulfure de carbone, il donne un monosulfocarbonate de cæsium, dont la couleur rouge diffère, par sa teinte, de la couleur rouge des autres monosulfocarbonates alcalins.

Action du gaz carbonique. — Le gaz carbonique réagit sur le monosulfure de cæsium de la même manière que sur le sulfure de rubidium : il forme du carbonate, avec dégagement de gaz CO et COS et dépôt de soufre, qui réagit ensuite sur le carbonate



En tenant compte de ces équations, on a



L'expérience a été effectuée avec un poids de $\text{Cs}^2\text{S} = 0^{\text{e}},8627$ que j'ai chauffé à une température de 350° dans un volume de gaz $\text{CO}^2 = 232^{\text{cm}^3},5$.

J'ai constaté au début, comme pour les autres sulfures alcalins, une grande absorption de gaz carbonique, qui diminue après et qui commence, de même, à une température assez basse, à 220° .

La substance se présente après la réaction sous la forme d'une masse jaune brun sombre, avec une teinte presque noire, facilement soluble dans l'eau avec effervescence.

La solution est jaune clair et noircit légèrement le filtre, en raison des traces de carbone qu'elle contient.

Analyse. — On a dosé, sur des prises d'essai, le carbonate, le sulfate et les polysulfures de la manière indiquée.

On a ainsi trouvé : 0^g,6914 de carbonate, 0^g,1818 de polysulfure et 0^g,0315 de sulfate, chiffres qui vérifient à peu près l'équation plus haut citée, qui exige : 0^g,6512 de carbonate, 0^g,1277 de polysulfure et 0^g,0361 de sulfate.

QUATRIÈME PARTIE.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LES MONOSULFURES
ALCALINS.

Les données thermochimiques, généralement, réalisent pour les corps un parfait moyen de comparaison, en quoi elles expriment leur affinité même.

Les magistraux travaux de Berthelot et Thomsen ne fournissent que les données thermiques des corps les plus usuels.

En ce qui concerne les données thermiques des sulfures alcalins, nous n'en possédons que sur les sulfures de sodium et de potassium dues à M. P. Sabatier; mais, dans son important travail ⁽¹⁾, M. P. Sabatier, même, fait toutes ses réserves sur l'exactitude des mesures obtenues, parce qu'il a effectué ses expériences en se servant de sulfures impurs préparés par dessiccation des sulfures hydratés correspondants; quant aux sulfures de rubidium et de cæsium, des données thermiques nous manquent totalement. Aussi c'est dans le but de compléter cette lacune que nous avons entrepris ces recherches thermiques.

Les chaleurs de formation des sulfures de sodium, de potassium et de rubidium ont été effectuées en collaboration avec M. E. Rengade. J'ai complété ensuite la série de ces études en déterminant la chaleur de formation de sulfure de cæsium.

(¹) P. SABATIER, *Recherches thermiques sur les sulfures* (Thèse), 1880, p. 28.

Toutes les mesures thermiques furent faites à l'aide du calorimètre à eau de Berthelot, avec toutes les précautions nécessaires pour assurer la précision de la méthode.

Les tubes à sulfures furent débouchés dans de l'air sec et la substance fut ensuite jetée dans l'eau du calorimètre, où elle fut dissoute instantanément sans aucun résidu; les sulfures de potassium, de rubidium et de

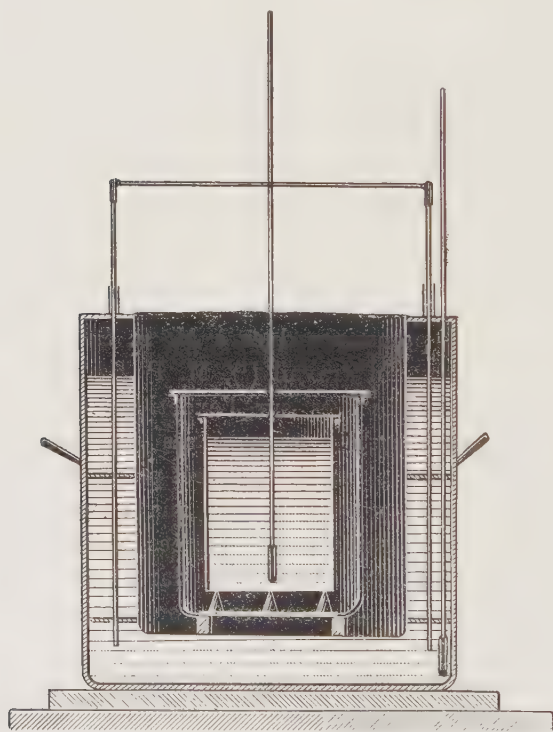


Fig. 14. — Calorimètre à eau
construit suivant les indications données par Berthelot.

cæsium réagissent vivement et donnent lieu à certaines projections.

A la fin de l'opération, on recueille soigneusement l'eau

du calorimètre dans une fiole jaugée à 250^{cm}³, et l'on y dose le sulfure employé sur des prises d'essai.

Dans les deux premières expériences effectuées avec le monosulfure de potassium, le sulfure a été pesé avant qu'il fût jeté dans l'eau, et les résultats obtenus furent assez concordants.

Voici les nombres obtenus :

	Masse en eau du calorimètre.	Nombre des molécules.	Δt corrige.	Q (Nombre total des calories).	Q _M (Nombre des calories pour 1 ^{mol}).
K ² S.					
(1)	172,73	0,4010 (1)	0,466	80,5	22,1
(2)	165,1	0,98 (1)	1,203	19,9	22,4
(3)	168,9	0,00648	0,882	149,058	23
(4)	168,4	0,0064	0,866	146	22,8
(5)	166,2	0,0223	0,300	50	22,43

Na ² S.					
(1)	166,6	0,00656	0,630	105	16
(2)	172,6	0,0105	0,936	161,5	15,4
(3)	172,55	0,006367	0,560	96,63	15,2

Rb ² S.					
(1)	172,4	0,00297	0,426	735	24,8
(2)	165,1	0,00372	0,533	880	23,7
(3)	166,4	0,00424	0,648	107,8	25,4

Cs ² S.					
(1)	145,8	0,0029	0,535	77,62	26,78
(2)	172,65	0,00094	0,151	26,07	27,73

De la moyenne des nombres trouvés, il résulte :

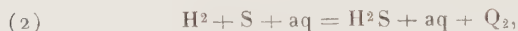
Na ² S.	K ² S.	Rb ² S.	Cs ² S.
15 ^{cal} ,5	22 ^{cal} ,54	24 ^{cal} ,63	27 ^{cal} ,37

(1) Ces nombres indiquent le poids du K²S.

On en déduit que les chaleurs de dissolution croissent progressivement avec le poids atomique.

Chaleurs de formation. — Au moyen des chaleurs de dissolution des sulfures, on peut calculer les chaleurs de formation des sulfures à partir des éléments.

On y parvient aisément en considérant les équations suivantes :



et, d'autre part,



x étant la chaleur de formation à partir des éléments.

Par conséquent, il faut connaître :

1° La chaleur de dissolution des métaux alcalins dans l'eau. Or, ces chaleurs ont été déterminées ⁽¹⁾.

Il faut se rappeler qu'on a



2° La chaleur de formation de l'hydrogène sulfuré, dissous, qui a été déterminée, 9,2.

3° Les chaleurs de neutralisation des alcalis hydratés par H^2S .

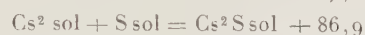
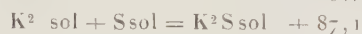
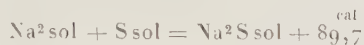
On a : 7,8 pour la potasse ⁽²⁾; 7,8 pour la soude ⁽²⁾ ;

⁽¹⁾ RENGADE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXIV, 1908, p. 552.

⁽²⁾ THOMSEN.

7,98 pour la rubidine ⁽¹⁾, et 8,15 pour la césine ⁽²⁾; nombres qui se rapprochent sensiblement.

On obtient ainsi des équations plus haut citées, pour les chaleurs de formation des monosulfures alcalins, à partir des éléments, les nombres :



Ces données montrent que les chaleurs de formation des monosulfures alcalins décroissent avec le poids atomique.

Je pourrais donc réunir dans le Tableau suivant, en me servant aussi des données de M. de Forcrand, les données thermiques connues jusqu'à présent et concernant les combinaisons des métaux alcalins.

	Fluorures (³).	Chlorures (³).	Bromures (³).	Iodures (³).	Oxydes (⁴).	Sulfures
Na...	111,40	98,52	90,45	76,50	100,7	89,7 (⁵)
K...	108,80	104,05	97,48	85,21	86,8	87,1 (⁵)
Rb...	107,95	105,00	99,21	87,45	83,5	87,1 (⁵)
Cs...	106,58	106,38	101,18	90,40	82,7	86,9 (⁶)

CONCLUSIONS.

Voilà, en résumé, les résultats acquis, au cours de ce travail :

(¹) RENGADÉ et N. COSTEANU, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVIII, 1914, p. 946.

(²) N. COSTEANU.

(³) DE FORCRAND, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XXIV, 1911. Ces nombres expriment la chaleur de formation de la combinaison solide, rapportée à l'état solide du métal et à l'état gazeux du métalloïde.

(⁴) E. RENGADÉ, *Ann. de Ch. et de Phys.*, t. XIV, 1908.

(⁵) E. RENGADÉ et N. COSTEANU, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVIII, 1914.

(⁶) N. COSTEANU, *Thèse*.

1^o J'ai indiqué une méthode générale pour étudier l'action d'un corps gazeux sur un corps solide à différentes températures.

2^o J'ai donné de nombreux détails très précis pour préparer à l'état pur et cristallisé les sulfures de silicium et de bore.

Ces composés ont été préparés par d'autres expérimentateurs, mais leur préparation à l'état rigoureusement pur et cristallisé était bien difficile à réaliser, parce qu'il lui manquait les détails nécessaires. J'ai déterminé ainsi la température où a lieu la formation de ces corps et j'ai mesuré la vitesse du courant gazeux qui joue un rôle important dans la formation du sulfure.

3^o J'ai étudié l'action du gaz carbonique sur ces corps; ils réduisent ce gaz en oxyde de carbone, avec mise en liberté du soufre et formation d'oxyde; de sorte qu'ils se comportent en présence du gaz carbonique comme des composés réducteurs.

4^o Dans la deuxième Partie de ce Mémoire, j'ai donné un nouveau procédé pour la préparation du bisulfure de fer, et j'ai indiqué un moyen de purifier la pyrite, obtenue artificiellement au laboratoire.

5^o J'ai constaté que le gaz carbonique n'a pas une action directe sur la pyrite; ce corps est transformé tout d'abord par la chaleur en monosulfure de fer, avec mise en liberté du soufre. Le monosulfure de fer réduit ensuite le gaz CO^2 en CO , en donnant naissance à divers oxydes de fer, suivant la température, et à une mise en liberté du soufre.

6^o Certains sulfures, comme le sulfure d'argent, de bismuth, d'antimoine et de cadmium, chauffés dans une atmosphère de gaz carbonique, ne subissent aucune transformation chimique, de sorte que, en ce qui les concerne, nous pourrions dire que ce gaz remplace le vide.

En utilisant en échange ce fait, nous pouvons réaliser

pour quelques-uns de ces sulfures leur transformation de l'état amorphe à l'état cristallisé, à une température convenable : ainsi, le sulfure d'antimoine, à l'état amorphe, est transformé en sulfure cristallisé, à 565° ; de même que le sulfure de cadmium.

Chauffés enfin jusqu'à 1100° , tous les sulfures de cette catégorie subissent une certaine dissociation plus ou moins grande, suivant la température et la durée de la chauffe; ainsi le sulfure de bismuth, chauffé pendant quelques heures à 1000° , subit une dissociation complète, tandis que le sulfure d'argent n'est que très faiblement dissocié, à cette même température, les faibles traces d'argent se disposant à la surface de la masse fondue, sous la forme de nervures d'une feuille de fougère.

Quant aux sulfures de cadmium et d'antimoine, ils commencent à se dissocier vers 600° et 700° .

7° Le sulfure de zinc et le sulfure cuivreux sont des réducteurs aussi, pour le gaz carbonique, en lui prenant de l'oxygène, pour donner lieu à des oxydes métalliques, avec dégagement de CO et mise en liberté de soufre, mais cette transformation ne commence que vers 800° .

8° Les monosulfures alcalins n'avaient pas été obtenus à l'état anhydre et pur jusqu'à l'heure actuelle. Les monosulfures de sodium et de potassium avaient été l'objet de nombreux travaux, sans un résultat convenable, de la part des chimistes, même parmi les mieux qualifiés. Aucun travail ne fut publié concernant ceux de rubidium et de cæsium.

Nous avons réussi, en collaboration avec M. E. Rengade, à préparer parfaitement purs et anhydres, en quantités suffisantes, les sulfures de sodium, de potassium et de rubidium par l'action des vapeurs de soufre sur un excès de vapeur de métal alcalin dans le vide, l'excès de métal étant ensuite débarrassé du sulfure, par distillation.

Je suis parvenu ensuite, en modifiant un peu la technique de la méthode, à obtenir le monosulfure du cæsium à l'état anhydre et pur, et exempt de toute trace de polysulfures. Tous ces sulfures alcalins sont solubles dans le métal respectif, et cette solubilité augmente avec le poids atomique. Par l'évaporation d'une solution saturée de sulfure dans le métal, on obtient le sulfure cristallisé.

Les sulfures de sodium, potassium et rubidium cristallisent dans le système cubique, tandis que le sulfure de cæsium cristallise en aiguilles incolores. M. le Professeur Wallerant a bien voulu les examiner au microscope polarisant; ils s'éteignent entre les nicols suivant la longueur et présentent une biréfringence notable dans le bleu tout en étant sensiblement isotropes dans le rouge. Il n'y a donc pas isomorphisme entre les quatre sulfures.

9^o *Action du gaz carbonique sur les sulfures alcalins.* — Tous les sulfures alcalins absorbent le gaz carbonique pour donner naissance à des carbonates, avec dégagement des gaz CO et COS et avec dépôt de soufre, qui réagit ensuite sur les carbonates. Il se produit en même temps des traces de carbone provenant, probablement, de la décomposition d'un sulfocarbonate, qui prend naissance en plus du carbonate.

L'absorption commence à une température assez basse, 220°; très intense au début, elle s'affaiblit tellement ensuite qu'il faut chauffer longtemps pour obtenir la complète transformation du sulfure.

Il est nécessaire de remarquer que si le gaz carbonique n'est pas suffisamment sec, l'absorption est presque complète; et, si l'on fait abstraction des petites traces de CO qui s'en dégage, on est conduit à admettre la formation d'un thiocarbonate $\text{CO}^2\text{M}^2\text{S}$.

10^o La dernière Partie de ce Mémoire a été consacrée aux recherches thermiques.

J'ai déterminé, en collaboration avec M. E. Rengade, les chaleurs de formation des sulfures de sodium, de potassium et de rubidium, et j'ai calculé ensuite la chaleur de formation du sulfure de cæsium.

Je serais heureux si ces recherches, grâce à ce qu'elles apportent de nouveau concernant les sulfures, pouvaient contribuer à les faire mieux connaître.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 mai 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

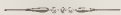


TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE PRÉLIMINAIRE. — <i>Mode de chauffage</i>	3
Manipulation des sulfures altérables à l'air.....	10
PREMIÈRE PARTIE. — SULFURES DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU....	12
Sulfure de silicium... ..	12
Sulfure de bore.....	17
DEUXIÈME PARTIE. — SULFURES INSOLUBLES DANS L'EAU....	22
Sulfure d'argent.....	22
Sulfure cuivreux.....	24
Sulfure d'antimoine.....	25
Sulfure de bismuth.....	26
Sulfure de zinc.....	27
Sulfure de cadmium... ..	28
Pyrite.....	29
TROISIÈME PARTIE. — SULFURES SOLUBLES DANS L'EAU.....	36
Sulfure de potassium.....	36
Sulfure de sodium.....	50
Sulfure de rubidium.....	54
Sulfure de cæsium.....	57
QUATRIÈME PARTIE. — RECHERCHES THERMIQUES SUR LES MONO- SULFURES ALCALINS.....	63
CONCLUSIONS.....	67



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Gîtes argentifères.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 mai 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

54668 Quai des Grands-Augustins, 55.
